

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
DEPARTAMENTO DE ANALÍTICA Y ANÁLISIS
INSTRUMENTAL



MATERIALES INORGÁNICOS MICRO- Y NANO-HETEROESTRUCTURADOS BASADOS EN SEPIOLITA

Dpto. de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC



Almudena Gómez Avilés

Madrid, 2010

Tesis Doctoral
Almudena Gómez Avilés

MATERIALES INORGÁNICOS MICRO- Y NANO- HETEROESTRUCTURADOS BASADOS EN SEPIOLITA

Dpto. de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), CSIC

Grupo de Materiales Nanoestructurados Funcionales (GMNF)
Unidad Asociada CSIC-UAM

Directores: **M^a Pilar Aranda Gallego**
Investigador Científico, CSIC
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

Eduardo Ruiz Hitzky
Profesor de Investigación, CSIC
Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE MADRID
DEPARTAMENTO DE ANALÍTICA Y ANÁLISIS INSTRUMENTAL
Madrid, 2010

A aquellos que por circunstancias
de la vida no se encuentran
hoy a mi lado

Una vez finalizada esta Tesis Doctoral, tengo la obligación de enfrentarme al capítulo más complicado,
que no es otro que el de los agradecimientos.

He de sintetizar en unas breves líneas mi sentida y sincera gratitud hacia las personas que me han ayudado. Sin ellas, hubiese sido del todo imposible afrontar con éxito la elaboración de este proyecto, en
la que tanta ilusión he puesto.

En particular, quiero expresar mi enorme agradecimiento a la Dra. M^a Pilar Aranda Gallego y al Dr. Eduardo Ruiz Hitzky, directores de esta Tesis, por en su día, confiar en mí y darme la oportunidad de formar parte del grupo en el departamento de Nuevas Arquitecturas en Química de Materiales, anteriormente llamado Materiales Porosos y Compuestos de Intercalación.

Por su apoyo y dedicación, así como por sus sugerencias sin las cuales no hubiera
sido posible la elaboración de este trabajo.

También, al Dr. Miguel A. Cambor, "M.A." por enseñarme que la perseverancia y el esfuerzo son el camino para lograr objetivos, y por el apoyo mostrado en cada momento.

A las Dras. Margarita Darder y Carolina Belver por estar ahí, resolviéndome y ayudándome con esas pequeñas grandes dudas relacionadas, tanto con la química como con aspectos ajenos a ella. Quiero darle un especial agradecimiento a Carol, por su gran apoyo en las caracterizaciones de porosidad, así como las discusiones sobre propiedades superficiales de muchas de las muestras de esta Tesis.

Mil gracias por tu paciencia, sin ti no hubiesen sido posibles.

En general, quisiera agradecer a todas y cada una de las personas que en algún momento han formado parte del Grupo de Trabajo y han vivido conmigo la realización de este proyecto, con sus altos y sus bajos y que no necesito nombrar porque tanto ellas como yo sabemos que desde lo más profundo de mi corazón les agradezco el haberme brindado todo el apoyo, colaboración, ánimo y sobre todo cariño y amistad al haberlas conocido. *"Não há noite escura que nunca amanheça e nem tempestade que nunca passe".*

A todos aquellos que me han devuelto una sonrisa, a todos aquellos que me ofrecieron una mano en tiempos difíciles, a todos aquellos que han puesto de su parte para que el trajín diario sea más llevadero y muy en especial a mi *brasileira* Ana, Alex, Camino, Eva, Francisco, Laura, Marta, Carol, Gonzalo, Bernd y a todos mis demás amigos y compañeros, por su calidez y compañerismo al compartir inquietudes, éxitos y fracasos durante la realización de los experimentos.

Será difícil olvidar esos momentos en las comidas en el Instituto o en esas pequeñas "reuniones" del grupo de comida de los anónimos.

A Fernando Pinto y Sara Paniagua por su apoyo continuo y por la caracterización mediante microscopía de muchas de las muestras incluidas en este trabajo. Así como, a Andrés y Tomás por tantas veces que les he hecho trabajar con mi enorme cantidad de muestras. Muchas gracias.

También me gustaría agradecer el más fuerte apoyo a mis grandes amigos que están al otro lado del Campus, en el departamento de Química Analítica y Análisis Instrumental (también incluidos aquellos que en algún momento formaron parte y ya "volaron"). Así como, a mi tutor Jesús R. Procopio, a Maite, a

Mamen y a Pilar da Silva de Campos, por su inestimable amistad, y porque supo trasmitirme su ilusión y la oportunidad para despertar en mí el "gusanillo" de la investigación.

A mi nuevo y actual grupo de Catálisis: Vicente, Andrés, Paloma, Raquel y Susana; y a todos mis demás nuevos compañeros.

Muchas gracias por vuestro apoyo y paciencia en estos meses preliminares de la defensa....uffff!!

A todos mis amigos que no tienen nada que ver con esta área. Y son muchos.

Al Profesor William Jones, por darme la oportunidad de trabajar en su Grupo de Investigación en la Universidad de Cambridge, así como, a todos los integrantes del grupo, por su gran acogida y por los buenos momentos vividos, en especial a Sharon Mitchell, por su amistad, paciencia y apoyo. Que sepáis que formáis parte de mí y que me acuerdo mucho de todos vosotros.

Thanks so much for those unforgettable moments (02-05/2008).

En el apartado personal, a mi familia, a mis padres, y a mi hermana por estar a mi lado en todo momento; por vuestro apoyo y confianza en mí.

A mis consejeros particulares, Mariano y Mery por su enorme apoyo a la hora de poner a punto este trabajo.

Mi gratitud y todo mi amor a Raúl, por aguantar las noches de desvelo y trabajo, los días sin salir, donde siempre me acompañaste y peleaste codo a codo conmigo. Gracias por el apoyo constante, por tu gran paciencia y los consejos que siempre tuviste en los momentos difíciles.

Y en especial, a aquellas personas que no están en este momento a mi lado y me acuerdo mucho de ellas. A mi abuela, M^a Juana, a mis abuelos, Eulogio y Fortu y a mis primos, Pilar y Edu.

"La vida de los muertos está en la memoria de los vivos", Cicerón.

Os echo mucho de menos.

Esta tesis doctoral es el fruto, no sólo de la dedicación y el trabajo del doctorando, sino también del esfuerzo y la colaboración de numerosas personas e instituciones que de una forma u otra han ayudado a que esto fuera realidad.

Por último, deseo dar las gracias al CSIC por la concesión de una beca predoctoral I3P para la realización de esta Tesis Doctoral. Así como a los proyectos MAT2006-03356 y MAT2009-09960 del CICYT y al proyecto S-0505/MAT/000227 de la Comunidad de Madrid.

1. GLOSARIO DE ABREVIATURAS

AM	Azul de Metileno
ATD	Análisis térmico diferencial
BDDT	Brunauer-Deming-Deming-Teller
BET	Brunauer, Emmett y Teller
Cab-O-Sil	Sílice amorfa
CB	Cloisita® 30B, montmorillonita modificada con el catión amónico cuaternario metilbis-2-hidroxietil- <i>cadena alquílica hidrogenada</i> compuesta por 65%C18, 30%C16 y 5%C14 (MT2EtOH)
CCC	Capacidad de cambio catiónico
CHN	Carbono, hidrógeno, nitrógeno (deducidos del análisis químico elemental)
CP	Polarización cruzada
CTAB	Bromuro de cetil trimetilamonio
DDDAB	Bromuro de didodecildimetilamonio
DRX	Difracción de Rayos X
FTIR	Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier
HDL	Hidróxido doble laminar
HDL-MgAl	HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$
HDL _R -MgAl	HDL de fórmula $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$ “reconstruido”
HDL-ZnAl	HDL de fórmula $Zn_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$
ICPS	Espectrometría de Emisión de Plasma Inductivamente Acoplada
MC	Montmorillonita modificada con el organocatión CTA ⁺
MD	Montmorillonita modificada con el organocatión DDDA ⁺
M.O.	Microondas
MP	Montmorillonita modificada con el organocatión PA ⁺
MEB	Microscopía electrónica de barrido
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MMT-Na	Montmorillonita sódica
ODL	Óxido doble laminar
PAH	Hidrocloreuro de propilamino
PILC's	Arcillas pilareadas (“Pillared Clays”)
PP	Polipropileno
RC	Rojo Congo
RMN	Resonancia magnética nuclear
RMN-MAS	Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de espín

RMN-CP-MAS	Resonancia magnética nuclear de ángulo mágico de espín con polarización cruzada
SB	Sepiolita modificada industrialmente con organocaciones estadísticas
SC	Sepiolita modificada con el organocación CTA ⁺
SD	Sepiolita modificada con el organocación DDDA ⁺
Sep-TBAS	Sepiolita modificada con organosilano bromuro de N-trimetoxisililpropiltri-N,N,N-tri-nbutilamonio (TBAS)
SP	Sepiolita modificada con el organocación PA ⁺
SS	Silicato sódico Na ₂ SiO ₃
SWy-1	Montmorillonita de Wyoming estándar tipo I, de la <i>Clay Mineral Society</i>
TBABr	Bromuro de tetrabutilamonio
TBAS	Bromuro de N-trimetoxisililpropiltri-N,N,N-tri-n-butilamonio
TBOS	Tetrabutoxisilano
TEOS	Tetraetoxisilano
TG	Termogravimetría
TMOS	Tetrametoxisilano
TPAB	Bromuro de tetrapropilamonio
TPAOH	Hidróxido de tetrapropilamonio
US	Ultrasonidos
UV	Ultravioleta
VC	Vermiculita de Benahavis modificada con el organocación CTA ⁺
Δd _L	Variación de espaciado basal

2. GLOSARIO DE NOMENCLATURA DE LOS MATERIALES ESTUDIADOS

Organoarcilla: arcilla modificada con el tensioactivo

Organo-heteroestructura: en el capítulo III y V, aquel material preparado antes de ser calcinado que tiene presente el tensioactivo.

Heteroestructura: en el capítulo III y V, aquel material derivado de la organo-heteroestructura después de ser calcinado en el cual se ha eliminado el tensioactivo.

Capítulo III. Heteroestructuras sílice/sepiolita

SC-TM21/SC-TM21C	Organosepiolita SC con TMOS (relación sílice:sepiolita 2:1) antes/después de ser calcinada
SC-TM11/SC-TM11C	Organosepiolita SC con TMOS (relación sílice:sepiolita 1:1) antes/después de ser calcinada
SC-TM31/SC-TM31C	Organosepiolita SC con TMOS (relación sílice:sepiolita 3:1) antes/después de ser calcinada
SC-TM61/SC-TM61C	Organosepiolita SC con TMOS (relación sílice:sepiolita 6:1) antes/después de ser calcinada
SC-TE21/SC-TE21C	Organosepiolita SC con TEOS (relación sílice:sepiolita 2:1) antes/después de ser calcinada
SC-TB21/SC-TB21C	Organosepiolita SC con TBOS (relación sílice:sepiolita 2:1) antes/después de ser calcinada
SC-SS21/SC-SS21C	Organosepiolita SC con silicato sódico (relación sílice:sepiolita 2:1) antes/después de ser calcinada
SP-TM21/SP-TM21C	Organosepiolita SP con TMOS (relación sílice:sepiolita 2:1) antes/después de ser calcinada
SD-TM21/SD-TM21C	Organosepiolita SD con TMOS (relación sílice:sepiolita 2:1) antes/después de ser calcinada
SB-TM21/SB-TM21C	Organosepiolita SB con TMOS (relación sílice:sepiolita 2:1) antes/después de ser calcinada
SiO ₂ + sep 21	Mezcla física sílice preparada a partir de TMOS con sepiolita en relación 2:1
Sep	Sepiolita pura
Sep-TM21/Sep-TM21C	Sepiolita pura con TMOS (relación sílice:sepiolita 2:1) antes/después de ser calcinada

Capítulo IV. Heteroestructuras zeolita/sepiolita

Zeolita A/sepiolita 2:1	Sepiolita pura con zeolita A en relación zeolita:sepiolita 2:1
Zeolita A/sepiolita 4:1	Sepiolita pura con zeolita A en relación zeolita:sepiolita 4:1

ZSM-5/sepiolita 7:1	Sepiolita pura con zeolita ZSM-5 por el método 1 en relación zeolita:sepiolita 7:1
Sep-TBAS-Si1	Sep-TBAS con la cantidad necesaria de SiO ₂ para formar una monocapa durante 1 semana
Sep-TBAS-Si2	Sep-TBAS con la cantidad necesaria de SiO ₂ para formar una monocapa durante 2 semana
Sep-TBAS-Si3	Sep-TBAS con la cantidad necesaria de SiO ₂ para formar una monocapa durante 3 semana
Sep-TBAS-Si1-ZSM5	Sep-TBAS en una primera etapa con la cantidad necesaria de SiO ₂ para formar una monocapa durante 1 semana y en una segunda etapa la formación de la zeolita ZSM-5
Sep-TBAS-Si2-ZSM5	Sep-TBAS en una primera etapa con la cantidad necesaria de SiO ₂ para formar una monocapa durante 2 semana y en una segunda etapa la formación de la zeolita ZSM-5
Sep-TBAS-Si3-ZSM5	Sep-TBAS en una primera etapa con la cantidad necesaria de SiO ₂ para formar una monocapa durante 3 semana y en una segunda etapa la formación de la zeolita ZSM-5
nZSM5/sep1%	Nano zeolita ZSM-5 sobre las fibras de sepiolita con 1% en peso de sepiolita sintetizada en estático
nZSM5/sep3%	Nano zeolita ZSM-5 sobre las fibras de sepiolita con 3% en peso de sepiolita sintetizada en estático
nZSM5/sep5%	Nano zeolita ZSM-5 sobre las fibras de sepiolita con 5% en peso de sepiolita sintetizada en estático
nZSM5/sep5%rot	Nano zeolita ZSM-5 sobre las fibras de sepiolita con 5% en peso de sepiolita sintetizada con rotación del reactor
nZSM5/sep5%rot calcinada	Nano zeolita ZSM-5 sobre las fibras de sepiolita con 5% en peso de sepiolita sintetizada con rotación del reactor y después calcinada para eliminar el agente director de estructura

Capítulo V. Heteroestructuras sílice/filosilicato-sepiolita

MMT-Na/sepiolita	Mezcla física de las suspensiones de ambas arcillas en relación 1:1
MC/2SC-TM21 / MC/2SC-TM21C	Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:2 con TMOS (relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada
MC/2SC-TE21 / MC/2SC-TE21C	Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:2 con TEOS (relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada
MC/2SC-TB21 / MC/2SC-TB21C	Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:2 con TBOS (relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada
MC/2SC-TM11 / MC/2SC-TM11C	Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:2 con TMOS (relación sílice:arcilla 1:1) antes/después de ser calcinada
MC/2SC-TM31 / MC/2SC-TM31C	Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:2 con TMOS (relación sílice:arcilla 3:1) antes/después de ser calcinada
10MC/SC-TM21 / 10MC/SC-TM21C	Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 10:1 con TMOS (relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada
5MC/SC-TM21 / 5MC/SC-TM21C	Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 5:1 con TMOS

MC/SC-TM21 / MC/SC-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:1 con TMOS
MC/5SC-TM21 / MC/5SC-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:5 con TMOS
MC/10SC-TM21 / MC/10SC-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:10 con TMOS
MC/SC-TM21L / MC/SC-TM21LC	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada que previamente ha sido liofilizada Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:1 con TMOS
MC/2SC-TM21L / MC/2SC-TM21LC	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada que previamente ha sido liofilizada Organomontmorillonita MC y organosepiolita SC en relación 1:2 con TMOS
MP/SP-TM21 / MP/SP-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita MP y organosepiolita SP en relación 1:1 con TMOS
MD/SD-TM21 / MD/SD-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita MD y organosepiolita SD en relación 1:1 con TMOS
CB/SB-TM21 / CB/SB-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita CB y organosepiolita SB en relación 1:1 con TMOS
VC/SC-TM21 / VC/SC-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organovermiculita VC y organosepiolita SC en relación 1:1 con TMOS
VC/2SC-TM21 / VC/2SC-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organovermiculita VC y organosepiolita SC en relación 1:2 con TMOS
10CB/SB-TM21 / 10CB/SB-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita CB y organosepiolita SB en relación 10:1 con TMOS
5CB/SB-TM21 / 5CB/SB-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita CB y organosepiolita SB en relación 5:1 con TMOS
CB/2SB-TM21 / CB/2SB-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita CB y organosepiolita SB en relación 1:2 con TMOS
CB/5SB-TM21 / CB/5SB-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita CB y organosepiolita SB en relación 1:5 con TMOS
CB/10SB-TM21 / CB/10SB-TM21C	(relación sílice:arcilla 2:1) antes/después de ser calcinada Organomontmorillonita CB y organosepiolita SB en relación 1:10 con TMOS

Capítulo VI. Heteroestructuras HDL/sepiolita

HDL-MgAl	HDL de Mg y Al
ODL-MgAl	Óxido doble laminar de Mg y Al obtenido después de calcinar
HDL _R -MgAl	HDL de Mg y Al obtenido mediante reconstrucción después de rehidratar el ODL-MgAl
HDL _R -MgAl/sepiolita	HDL de Mg y Al reconstruido en presencia de una suspensión al 1% en

	sepiolita
HDL-MgAl/sepiolita011	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,1:1
HDL-MgAl/sepiolita021	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,2:1
HDL-MgAl/sepiolita031	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,3:1
HDL-MgAl/sepiolita041	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,4:1
HDL-MgAl/sepiolita051	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,5:1
HDL-MgAl/sepiolita11	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 1:1
HDL S031-CTA	HDL-MgAl/sepiolita031 con CTA ⁺
HDL-ZnAl	HDL de Zn y Al
HDL-ZnAl/sepiolita 0,1:1	HDL de Zn y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,1:1
HDL-ZnAl/sepiolita 0,3:1	HDL de Zn y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,3:1
HDL-ZnAl/sepiolita 0,5:1	HDL de Zn y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,5:1
HDL-ZnAl/sepiolita 1:1	HDL de Zn y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 1:1
HDL-MgAl/sepiolita-RC 0,1:1	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,1:1 con RC absorbido
HDL-MgAl/sepiolita-RC 0,3:1	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 0,3:1 con RC absorbido
HDL-MgAl/sepiolita-RC 1:1	HDL de Mg y Al preparado por co-precipitación <i>in situ</i> en una suspensión al 1% de sepiolita con relación HDL:sepiolita 1:1 con RC absorbido

ÍNDICE

Capítulo I. INTRODUCCIÓN	3
I.1. Antecedentes	3
I.1.1. Sepiolita	6
I.1.2. Hidróxidos dobles laminares (HDL)	12
I.1.3. Zeolitas	14
I.1.3.a. Zeolita A	16
I.1.3.b. Zeolita ZSM-5	16
I.2. Objetivos Generales de esta Tesis	18
 Capítulo II. MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN	 23
II.1. Materiales de partida	23
II.1.1. Arcillas fibrosas	23
II.1.1.a. Sepiolita	23
II.1.1.b. Organosepiolita	23
II.1.2. Arcillas laminares	24
II.1.2.a. Montmorillonita SWy-1	24
II.1.2.b. Organomontmorillonita cloisite® 30B	25
II.1.2.c. Vermiculita de Benahavis	26
II.1.3. Otros reactivos utilizados	26
II.2. Métodos experimentales	28
II.2.1. Purificación de arcillas	28
II.2.2. Preparación de las organoarcillas de partida	29
II.2.2.a. Organosepiolitas	29
II.2.2.a.1. Preparación de organosepiolitas mediante intercambio iónico	29
II.2.2.a.2. Preparación de organosepiolitas mediante anclaje	30
II.2.2.b. Organomontmorillonitas	31
II.2.2.c. Organovermiculita	31
II.2.3. Preparación de las heteroestructuras	32
II.2.3.a. Heteroestructuras sílice/sepiolita	32
II.2.3.b. Heteroestructuras sílice/filosilicato-sepiolita	33
II.2.3.c. Heteroestructuras zeolita/sepiolita	34
II.2.3.c.1. Preparación de las heteroestructuras zeolita A/sepiolita	34
II.2.3.c.2. Preparación de las heteroestructuras ZSM-5/sepiolita	35

Método 1	35
Método 2	36
Método 3	37
II.2.3.d. Heteroestructuras HDL/sepiolita	38
II.2.3.d.1. Método de co-precipitación	38
II.2.3.d.2. Método de reconstrucción	41
II.2.4. Preparación de probetas: ensayos de heteroestructuras como cargas en el reforzamiento de resinas tipo epoxi	41
II.2.5. Adsorción de compuestos orgánicos en algunas heteroestructuras	43
II.2.5.a. Propiedad de estabilidad frente al tensioactivo CTAB	43
II.2.5.b. Adsorción de colorantes	44
II.2.6. Generación de nuevas heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita a partir de heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita	44
II.3. Técnicas de caracterización	45
II.3.1. Técnicas de caracterización composicional, textural y morfológica	45
Capítulo III. HETEROESTRUCTURAS SÍLICE/SEPIOLITA	53
III.1. Preparación de las organosepiolitas de partida	55
III.2. Preparación y caracterización de las heteroestructuras sílice/sepiolita	60
III.2.1. Efecto en la variación en la proporción TMOS/sepiolita	66
III.2.2. Efecto de la naturaleza del precursor de SiO ₂	72
III.2.3. Efecto del catión alquilamonio utilizado para la modificación de la sepiolita	78
III.2.3.a. Estudio de las propiedades texturales de las heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas <i>SP</i> , <i>SC</i> , <i>SD</i> y <i>SB</i> con <i>TMOS</i> con relación sílice:sepiolita 2:1	84
III.3. Heteroestructuras sílice/sepiolita como cargas para el reforzamiento de resinas de tipo epoxi	91
Capítulo IV. HETEROESTRUCTURAS ZEOLITA/SEPIOLITA	103
IV.1. Heteroestructuras zeolita A/sepiolita	104
IV.2. Heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita	106
IV.2.1. Preparación de heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita por el método 1	107
IV.2.2. Preparación de heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita por el método 2	109
IV.2.3. Preparación de heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita por el método 3	114
IV.2.3.a. Estudio de las propiedades de adsorción de moléculas orgánicas	129
Capítulo V. HETEROESTRUCTURAS SÍLICE/FILOSILICATO-SEPIOLITA	133
V.1. Heteroestructuras sílice/montmorillonita-sepiolita	137

V.1.1. Organoarcillas de partida	137
V.1.2. Síntesis de las heteroestructuras sílice/montmorillonita-sepiolita	139
V.1.3. Efecto de la variación del precursor de SiO_2	144
V.1.4. Efecto de la variación en la relación alcóxido de silicio:arcilla	151
V.1.5. Efecto de la variación en la relación montmorillonita:sepiolita	156
V.1.6. Efecto del tratamiento de secado por liofilización de las organo-heteroestructuras	165
V.1.7. Efecto de la naturaleza de la organoarcilla	170
V.2. Heteroestructuras sílice/vermiculita-sepiolita	174
V.3. Preparación de heteroestructuras montmorillonita-sepiolita buscando la imitación del cuero de montaña	179
 Capítulo VI. HETEROESTRUCTURAS HDL/SEPIOLITA	 189
VI.1. Preparación de heteroestructuras HDL/sepiolita a partir de la reconstrucción de un HDL en presencia de sepiolita	190
VI.2. Preparación de heteroestructuras HDL/sepiolita por co-precipitación	194
VI.2.1. Heteroestructuras HDL/sepiolita basadas en el HDL $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$	194
VI.2.2. Heteroestructuras HDL/sepiolita basadas en el HDL $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$	206
VI.3. Ensayo de aplicaciones de las heteroestructuras HDL/sepiolita	209
VI.3.1. Uso de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita como adsorbentes de especies catiónicas	210
VI.3.2. Uso de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita como adsorbentes de especies aniónicas	211
VI.3.3. Generación de nuevas heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita a partir de heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita	213
 Capítulo VII. CONCLUSIONES	 221
 BIBLIOGRAFÍA	 225

CAPÍTULO I.

INTRODUCCIÓN

I. INTRODUCCIÓN

I.1. ANTECEDENTES

El gran interés creciente en la preparación y caracterización de nuevos materiales nanoestructurados de base inorgánica combinadas a escala nanométrica con especies inorgánicas u orgánicas de diversa funcionalidad, es una de las estrategias utilizadas actualmente para la obtención de nuevos sistemas con aplicaciones innovadoras. Así mismo, el desarrollo de híbridos organo-inorgánicos ha adquirido un auge extraordinario en la última década, como indica el creciente número de publicaciones en libros y revistas especializadas (Pinnavaia y Beall, 2000; Nalwa, 2003; Auerbach y col., 2004; Gómez-Romero y Sánchez, 2004; Ruiz-Hitzky y col., 2009a), así como la organización de congresos sobre esta temática. Con todo ello se pone de manifiesto la intensa labor de investigación centrada en sistemas complejos organizados a escala atómica/molecular y en particular en el desarrollo de nuevas entidades nanoestructuradas resultantes de la combinación de especies orgánicas de diversa funcionalidad con matrices inorgánicas basadas en arcillas.

Normalmente, las arcillas más comúnmente empleadas para la preparación de este tipo de materiales nanoestructurados han sido los filosilicatos de la familia de las esmectitas, principalmente la montmorillonita, debido a su estructura laminar y al hecho de que poseen cationes intercambiables en el espacio interlaminar. Las primeras heteroestructuras obtenidas a partir de estos silicatos fueron aquellas generadas a partir de procesos de intercalación y de introducción de pilares ("pilarización"). Este proceso permite obtener sólidos de elevada porosidad y los materiales resultantes suelen denominarse arcillas pilareadas (*pillared-clays* o PILC's). Las arcillas pilareadas, por tanto, constituyen una de las familias más estudiadas entre los nuevos grupos de materiales micro y mesoporosos desarrollados en las últimas décadas. En los procesos de intercalación para la formación de pilares una molécula o especie intercalante de tamaño voluminoso se sitúa en la región interlaminar de la arcilla, provocando la separación de las láminas y dejando espacios entre ellas, denominados galerías. Estas especies pueden ser orgánicas, inorgánicas o complejos organometálicos, preferiblemente de carga positiva, en cuyo caso, la intercalación conlleva una reacción de intercambio catiónico con los cationes originales de la interlámina de la arcilla. Tras la intercalación, estas especies permanecen fijadas entre las láminas y su distribución permite la formación de canales y galerías bidimensionales, generando una microporosidad comparable a la presentada por las zeolitas (Kloprogge, 1998). En los años

50, Barrer y MacLeod (Barrer y MacLeod, 1955) fueron los pioneros en la síntesis de PILC's. Obtuvieron materiales microporosos mediante la sustitución de los cationes intercambiables por iones tetraalquilamonios en las esmectitas (Barrer, 1986). Sin embargo, esta modificación daba lugar a sólidos inestables, puesto que las especies intercalantes se decomponían a temperaturas moderadas ($< 300^{\circ}\text{C}$), causando el colapso de la estructura laminar de la arcilla. En la actualidad, se ha conseguido mejorar los resultados en este campo, obteniéndose sólidos con aplicaciones industriales como filtros y agentes gelificantes. La síntesis de los primeros minerales de arcilla pilareados orgánicos con una distancia interlaminar de 0,5–0,6 nm y con una porosidad permanente fue reportado independientemente por Mortland y Berkheiser (Mortland y Berkheiser, 1976), y Shabtai y col. (Shabtai y col., 1976). Sin embargo, los minerales de arcilla pilareados con especies orgánicas de este tipo son térmicamente inestables a temperaturas superiores a 250°C , produciéndose el colapso del espacio interláminar. Por el contrario, minerales de la arcilla intercalados con especies inorgánicas retienen su micro- (y meso-) porosidad después de calentados a temperaturas por encima de 300°C . Aunque desde finales de 1960, se han utilizado cationes poliméricos del tipo (hidr)oximetal como agente pilareante (Sawhney, 1968), el artículo de Brindley y Sempels (Brindley y Sempels, 1977) se considera una de las primeras aportaciones a la preparación de arcillas pilareadas inorgánicas. El procedimiento llevado a cabo consiste en el intercambio de los iones Na^{+} en la esmectita con cationes hidroxiloligoméricos de aluminio que después son convertidos mediante tratamiento térmico en óxidos de aluminio. Como consecuencia, las láminas se mantienen permanentemente separadas, actuando estas especies de óxidos de aluminio como “pilares” en el espacio interlaminar.

En los últimos años, se han publicado una enorme cantidad de trabajos en este campo, existiendo ya un gran número de revisiones donde se recogen varios aspectos de la preparación, caracterización, o aplicaciones de estos sólidos (Shabtai y col., 1976; Pinnavaia, 1983; Pinnavaia, 1984; Burch, 1988; Figueras, 1988; Occelli, 1988; Vaughan, 1988; Mitchell, 1990; Farfan-Torres y Grange, 1990; Lagaly y Beneke, 1991; Thomas y Theocharis, 1992; Petridis, 1994; Pinnavaia, 1995; Szostak y Ingram, 1995; Clearfield, 1996; McCabe, 1996; Fripiat, 1997; Lambert y Poncelet, 1997; Ohtsuka, 1997; Solin, 1997; Klopogge, 1998; Cool y Vansant, 1998; Tomlinson, 1998; Clearfield, 1998; Gil y col., 2000).

Los silicatos laminares pertenecientes a la familia de las arcillas son estudiados como una clase importante de sólidos capaces de dar materiales nanoestructurados con interesantes propiedades estructurales y funcionales (Yariv y Cross, 2002; Ruiz-Hitzky, 2004; Ruiz-Hitzky y

col., 2004). Dentro del amplio conjunto de los materiales híbridos, los denominados *nanocomposites* constituyen un grupo en pleno auge de desarrollo debido a su incidencia en aplicaciones tanto desde el punto de vista de los materiales estructurales como funcionales. Una definición aceptada de *nanocomposite* es la que los define como aquellos composites en los que la fase dispersa presenta al menos una dimensión a escala nanométrica (Ruiz-Hitzky y Van Meerbeeck, 2006). Dentro de estos materiales destacan los nanocomposites polímero-arcilla que son posiblemente los más ampliamente estudiados ya que debido a las numerosas propiedades que poseen inciden en diversos campos de aplicación como membranas, anticorrosivos, retardadores del fuego, aditivos que mejoran las propiedades mecánicas de los plásticos, propiedades ópticas y de conductividad electrónica y/o iónicas (Alexandre y Dubois, 2000; Carrado, 2000; Komori y Kuroda, 2000; Pinnavaia y Beall, 2000; Ruiz-Hitzky y Aranda, 2000; Ruiz-Hitzky y col., 2004; Aranda y col., 2006a; Ruiz-Hitzky y Van Meerbeeck, 2006; Aranda, 2007). Los nanocomposites polímero-arcilla (*polymer-clay*) son materiales organo-inorgánicos resultantes de la combinación de polímeros y esmectitas, como por ejemplo la montmorillonita (Lagaly y Pinnavaia, 1999; Alexandre y Dubois, 2000; Carrado, 2000; Pinnavaia y Beall, 2000; Biswas y Ray, 2001; Ruiz-Hitzky y col., 2004; Ruiz-Hitzky y col., 2005; Ruiz-Hitzky y Van Meerbeeck, 2006;). La formación *in situ* del polímero dentro del espacio interlaminar de las esmectitas, o la penetración del polímero orgánico entre sus láminas, a partir del mismo fundido o en disolución, puede causar la deslaminación del filosilicato. Los compuestos polímero-arcilla deslaminados (o exfoliados) son por definición aquellos en que las láminas elementales de las partículas de arcilla son dispersadas individualmente en el seno del polímero (Ruiz-Hitzky y Van Meerbeeck, 2006). Esta especial distribución de la arcilla en el polímero puede originar importantes mejoras en sus características mecánicas y determinar especiales propiedades eléctricas, de barrera, ignífugas, etc., por lo que estos materiales están recibiendo gran atención en potenciales aplicaciones en distintos campos (Sanchez y col., 2005; Ruiz-Hitzky y Van Meerbeeck, 2006).

Entre los muchos tipos de materiales híbridos organo-inorgánicos (Gómez-Romero, 2001; Ruiz-Hitzky, 2004; Sánchez y col., 2005), algunos de ellos son preparados como fases intermedias para la obtención de nuevos sistemas inorgánicos nanoestructurados de porosidad controlada, siendo tal vez las zeolitas y otros zeotipos los ejemplos más conocidos (Ozin, 1992; Ozin y Arsenault, 2005). En el desarrollo de este tipo de materiales híbridos se aplican los conceptos de ingeniería molecular, permitiendo preparar así nuevos materiales con una amplia

variedad de propiedades que pueden ser predeterminadas en la mayoría de los casos (Ruiz-Hitzky, 1988; Ruiz-Hitzky y Aranda, 1997; Ruiz-Hitzky, 2003).

Más recientemente, para la preparación de nanocomposites se están empezando a utilizar sepiolita y paligorskita, así como los nanotubos de carbono, que poseen una estructura y morfologías peculiares ya que no son laminares sino que se presentan como fibrosas. En esta Tesis, todos los materiales sintetizados presentan como base inorgánica común la sepiolita.

1.1.1. Sepiolita

La sepiolita es un silicato natural de magnesio hidratado que presenta una morfología fibrosa (con fibras entre 2 y 10 μm de largo y 100 y 300 nm de diámetro) y cuya fórmula general es $[\text{Si}_{12}\text{O}_{30}\text{Mg}_8(\text{OH},\text{F})_4](\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (Brauner y Preisinger, 1956; Santarén y col., 1990). La estructura de una fibra está compuesta por bloques, cada uno de ellos formado por capas tetraédrica-octaédrica-tetraédrica (Td-Oh-Td) donde la capa tetraédrica está constituida por tetraedros de silicio y oxígeno y la capa octaédrica contiene cationes magnesio en coordinación octaédrica con átomos de oxígeno, flúor y grupos hidroxilo (OH). Aquellos iones Mg^{2+} situados en los bordes del bloque están coordinados a átomos de oxígeno y a moléculas de agua (agua coordinada). Estos bloques se deben a una inversión del enlace en la secuencia de la capa tetraédrica que se produce cada seis unidades de tetraedros, lo que provoca que la capa octaédrica sea discontinua (Fig. I.1) y dé lugar a la formación de cavidades estructurales denominadas zeolíticas, usualmente rellenas de agua (agua zeolítica) que puede ser reemplazada por compuestos orgánicos de pequeño tamaño molecular (Ruiz-Hitzky, 2001; Kuang y col. 2003). Los bloques delimitan túneles de dimensiones 1,08 x 0,4 nm, considerando su sección transversal (Brauner y Preisinger, 1956), y canales en la parte externa de la fibra donde, la discontinuidad de enlaces en los tetraedros de silicio determina además la presencia de un elevado número de grupos silanoles ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$). La sepiolita posee un elevado contenido en agua (Serna, 1973; Ruiz-Hitzky, 1974):

Agua zeolítica se encuentra adsorbida en la superficie externa y en los canales, perdiéndose de manera reversible a temperaturas en torno a 150°C o a temperatura ambiente y aplicando vacío.

Agua coordinada se encuentra unida a los cationes Mg^{2+} de los bordes de los bloques. Se elimina en dos etapas mediante tratamiento térmico a presión atmosférica a temperaturas entre 200 y 350°C (primera etapa) y entre 350 y 550°C (segunda etapa). Su pérdida da lugar a un cambio en la estructura cristalina, consistente en un giro de los bloques que forman el mineral.

Este proceso es difícilmente reversible y concluye cuando se alcanza una temperatura próxima a 500°C, transformándose el silicato en la denominada sepiolita anhidra.

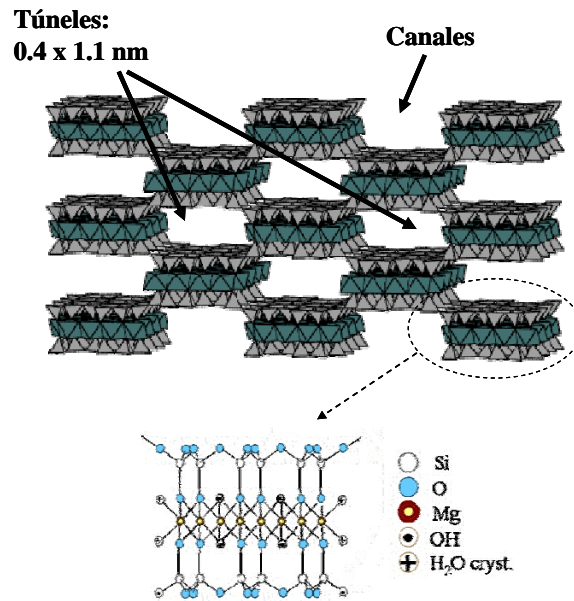


Figura I. 1. Estructura de la sepiolita (adaptada de Bailey, 1980).

Debido a la especial estructura de túneles y canales, la sepiolita presenta una alta superficie específica ($\approx 380\text{m}^2/\text{g}$). La presencia de sustituciones isomórficas tanto en la capa octaédrica (Fe^{3+} o Al^{3+} en lugar de Mg^{2+}) como en la tetraédrica (Fe^{3+} o Al^{3+} en lugar de Si^{4+}), le confiere propiedades de cambio iónico siendo su capacidad de cambio catiónico (CCC) del orden de 0,15 meq/g.

Dada su gran área específica superficial, esto es la gran superficie por unidad de masa que presenta el conjunto de bloques y canales, la sepiolita posee una elevada capacidad de adsorción. Esta característica, junto a la morfología microfibrosa de sus partículas explica las propiedades sorcitivas y coloidales de esta arcilla, que hacen de ella un versátil material que actualmente está recibiendo innumerables aplicaciones industriales. La primera aplicación de gran volumen de la sepiolita ha sido su uso como lecho absorbente para animales domésticos (camas o literas de gatos), aprovechando la baja densidad de este mineral, su elevada capacidad de absorción de líquidos manteniendo su resistencia mecánica, así como sus características de eliminación de olores gracias a sus propiedades adsorbentes.

Desde que comenzó a utilizarse para este tipo de aplicación, hace más de cuatro décadas, los usos industriales de la sepiolita se han incrementado considerablemente y hoy en día puede considerarse este mineral como una verdadera materia prima altamente versátil. Aunque el uso de la sepiolita en lechos absorbentes para animales domésticos aún constituye un mercado muy

importante con un número muy elevado de toneladas de mineral explotado a tal fin, en la actualidad la sepiolita de mayor pureza se reserva para fabricar una amplia gama de productos de mayor valor añadido que está recibiendo múltiples aplicaciones industriales y técnicas. Así, un elevado número de toneladas de sepiolita se comercializan actualmente para su empleo como: soporte de diferentes compuestos químicos bioactivos tales como insecticidas y herbicidas, microcargas para polímeros y elastómeros, productos adsorbentes para el control de humedad, absorbentes para control de derrames incontrolados e inertización y estabilización de residuos, productos para alimentación animal, excipiente de correctores y aglomerantes, fluidificantes para piensos y aditivos reológicos en la optimización de diferentes sistemas coloidales, como son los recubrimientos, en base acuosa y orgánica, los bitúmenes, o ciertos aditivos empleados en técnicas de construcción, entre otros.

Las peculiares características estructurales, texturales y morfológicas de la sepiolita han sido aprovechadas recientemente para desarrollar sólidos nanoestructurados con potencial aplicación en nuevas tecnologías como materiales avanzados. Si la aplicación vulgarmente más conocida es la de camas de gato -que solo se aplica a partidas de arcilla de menor contenido en sepiolita- ahora se dispone de un sistema visual de detección de compuestos responsables de malos olores (mercaptanos o tioles) desarrollado y patentado por investigadores de nuestro Grupo de Trabajo en colaboración con la Empresa TOLSA S.A (Aranda y col., 2006b). Se trata de un sistema sensor que mediante cambios de coloración permite saber si la litera es aún efectiva en la eliminación de olores. Esta investigación abre otros campos de aplicación para desarrollar sensores ópticos que permitan valorar la presencia de agentes moleculares responsables de malos olores, incluida la detección clínica de halitosis.

El depósito controlado y homogéneo de clusters o nanopartículas de óxidos metálicos sobre la superficie de la sepiolita se conoce desde hace algunas décadas. Muchos de estos materiales han mostrado un buen comportamiento como catalizadores heterogéneos con aplicación a diversos procesos de interés industrial.

Más recientemente, también investigadores de nuestro Grupo de Trabajo en colaboración con investigadores de la Universidad de Szeged (Hungria), han conseguido generar materiales nanocomposites denominados "inorgánicos-inorgánicos" consistentes en el ensamblado de fibras de sepiolita con nanopartículas de titania (TiO_2) y de sílica-titania ($\text{SiO}_2\text{-TiO}_2$) que presentan una distribución muy homogénea (Aranda y col., 2008). Estos nuevos materiales tienen una doble capacidad: a) adsorbente, asegurada por la sepiolita, y b) fotocatalítica, inducida por las nanopartículas de dióxido de titanio, de cuya acción sinérgica resulta una

capacidad muy eficiente para la destrucción catalítica de contaminantes orgánicos. También se han desarrollado materiales heterogéneos formados por nanopartículas metálicas monodispersas (Cu, Ag, Au, Ni, Co, y Fe) en las fibras de sepiolita que presentan una estabilidad frente a la oxidación debido a que la sepiolita se convierte en una barrera difusora del oxígeno (Moya y col., 2005; Pecharromán y col., 2006; Esteban-Cubillo y col., 2008). Además, estos materiales por la presencia de las nanopartículas, presentan propiedades adecuadas para ser empleados en aplicaciones ópticas y magnéticas. A su vez, en el mismo grupo de trabajo también han sido desarrollados materiales heterogéneos preparadas a partir de sepiolita con nanopartículas de $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ para su uso como sensor de humedad (Esteban-Cubillo y col., 2007) o con nanopartículas de cobre monodispersas para su aplicación biológica como bactericida (similar al Triclosan) siendo capaz de disminuir un 99,9% la concentración de microorganismos de *Staphylococcus aureus* o *Escherichia coli*. Siguiendo con esta temática, en nuestro Grupo se han generado recientemente materiales heterogéneos con comportamiento superparamagnético por la combinación de sepiolita con un ferrofluido que contiene nanopartículas de Fe_3O_4 (magnetita) de aproximadamente 10 nm, para la adsorción de diferentes especies en agua (Ruiz-Hitzky y col., 2010a; Ruiz-Hitzky y col., 2010b).

También en las últimas décadas, se ha conseguido desarrollar materiales híbridos de naturaleza organo-inorgánica basados en la combinación a la escala micro/nanométrica de sepiolita con polímeros de diversa naturaleza. Ejemplos de esto son los cauchos y otros polímeros, que reforzados por este mineral mejoran muchas de sus propiedades reológicas y mecánicas, resultado de muchos años de investigación dedicados por diversos Grupos del Instituto de Ciencia y Tecnología de Polímeros y del ICMN (CSIC), así como por el Departamento de I+D de TOLSA S.A. y de otros Centros y Empresas españolas y extranjeras. En esta línea, investigadores del Laboratorio Central de Toyota en Japón han descrito la posibilidad de asociar sepiolita a polímeros a través de los canales y túneles estructurales del silicato, generando diversos nanocomposites polímero/arcilla (Hayner, 1989; Inagaki y col., 1995). Dentro de esta temática, se han desarrollado materiales nanocomposites que contienen polímeros electroactivos con conductividad electrónica, como por ejemplo, polianilina (PANI) y polipirrol (PPy), o con capacidad de facilitar la movilidad iónica, como el óxido de polietileno (PEO), o incluso de generar carbones conductores, como el poliacrilonitrilo (PAN), especialmente atractivos debido a sus potenciales aplicaciones como componentes en dispositivos electroquímicos de estado sólido, tales como baterías, supercondensadores, pilas de combustible o electrodos modificados. En nuestro Grupo se han desarrollado nanocomposites

PAN/sepiolita por incorporación del monómero acrilonitrilo en los túneles seguido de su polimerización radicalaria como paso intermedio para la preparación de nanocomposites carbono/sepiolita para la utilización en baterías y supercondensadores (Fernández-Saavedra y col., 2004). Existen otros materiales nanocomposites carbono/sepiolita preparados a partir de olefinas (Sandí y col., 1999) o sacarosa utilizando radiación microondas (M.O.) generando nanocomposites capaces de formar posteriormente carbono conductor (Gómez-Avilés y col., 2007; Gómez-Avilés y col., 2010). Estos materiales se preparan, en general por grafitización de compuestos orgánicos previamente incorporados. Otras especies orgánicas como pireno, safranina, azul de índigo, estireno, etileno, propileno, acetato de vinilo, alcohol furfurílico y trioxano son adsorbidas en sólidos porosos del tipo de los silicatos naturales de la familia de las arcillas (montmorillonita, sepiolita, taeniolita y arcillas pilareadas), hidróxidos dobles laminares, zeolitas y sílices mesoporosas, para generar posteriormente derivados carbonosos de diferentes características (Aranda y col., 2006a). Tratamientos térmicos pueden transformar esos nanocomposites en materiales avanzados como son ciertos carburos metálicos y sialones de altas prestaciones o nanofibras de carbono, dependiendo de las condiciones experimentales adoptadas. Por ejemplo, la producción de nanofibras de carbono empleando sepiolita como "molde molecular" ha sido estudiada en nuestro Grupo (Fernández-Saavedra y col., 2004). Dichas nanopartículas tienen un comportamiento extraordinariamente eficaz como electrodos negativos de baterías recargables de ión litio, con una capacidad específica muy elevada.

La combinación de compuestos de origen natural, como son ciertas proteínas y polisacáridos genera materiales conocidos como bio-nanocomposites. Hace ya más de dos décadas que investigadores del Departamento de Bioquímica de la Universidad Complutense de Madrid combinaron colágeno con sepiolita obteniendo un material biocompatible y con propiedades mecánicas adecuadas para su aplicación en implantes dentales (Olmo y col., 1985; Álvarez y col., 1985; Olmo y col., 1996). La combinación con otras proteínas relacionadas, como la gelatina, produce modificaciones de su punto de gelificación (Darder y col., 2006a; Fernandes y col., 2009). También ha sido desarrollado en nuestro Grupo bio-nanocomposites quitosano/sepiolita (Darder y col., 2006b). Los materiales resultantes tienen buenas propiedades mecánicas y presentan respuesta a aniones y cationes en disolución acuosa, cuando se les incorpora carbono conductor, por lo que podrían recibir aplicación como fase activa de sensores.

Por otro lado, se han desarrollado recientemente materiales macroporosos ultraligeros basados en nanocomposites que de manera novedosa contienen más de un 50% de sepiolita en su composición. Estos materiales son preparados mediante un procedimiento que genera poros

de dimensiones micrométricas que pueden llegar a formar verdaderas "espumas sólidas" excepcionalmente rígidas y homogéneas (Ruiz Hitzky y col., 2009b). Estos macroporos pueden ser utilizados para el atrapamiento o inclusión de especies tan variadas como son otros sólidos inorgánicos, compuestos orgánicos de funcionalidad variable y polímeros de diversa naturaleza, así como especies de origen biológico.

Todos los estudios desarrollados indican que ciertamente la sepiolita es un mineral muy abundante y que posee unas peculiaridades estructurales y morfológicas que hacen de esta materia prima un material extraordinariamente versátil con incidencia muy prometedora como material avanzado en tecnologías emergentes.

La importancia de los minerales de la arcilla radica en que no sólo se trata de materias primas baratas y ecológicas frente a otro tipo de sólidos inorgánicos de síntesis, sino a que, en algunos casos, presentan peculiares características que pueden incidir en nuevas propiedades y aplicaciones (Yariv y Cross, 2002; Ruiz-Hitzky, 2004; Ruiz-Hitzky y col., 2004). Así, las esmectitas y la sepiolita, son hoy en día objeto de gran interés para su incorporación como nanocargas de polímeros en la preparación de nanocomposites por su efecto en la mejora de las propiedades mecánicas junto con la posibilidad de favorecer otras propiedades de interés, como por ejemplo propiedades ignífugas, propiedades de barrera, propiedades eléctricas, etc. (Lagaly y Pinnavaia, 1999; Alexandre y Dubois, 2000; Carrado, 2000; Pinnavaia y Beall, 2000; Biswas y Ray, 2001; Ruiz-Hitzky y col., 2004; Ruiz-Hitzky y col., 2005; Sanchez y col., 2005; Ruiz-Hitzky y Van Meerbeeck, 2006).

Recientemente, han sido sintetizados en nuestro Grupo heteroestructuras porosas de arcillas como una nueva alternativa al desarrollo de materiales *nanocomposites* polímero/arcilla (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006). Para ello, se ha desarrollado un nuevo procedimiento de preparación de *nanocomposites* en los que el polímero es de naturaleza inorgánica, ya que se genera mediante procesos de policondensación de sílice a partir de alcóxidos de silicio (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006). Basados en estos procedimientos ha sido descrita la preparación de dos tipos de heteroestructuras porosas de sílice basadas en esmectitas y vermiculitas por polimerización de una fuente de sílice (ej., tetraetoxisilano, TEOS; tetrametoxisilano, TMOS) en presencia de la arcilla intercambiada con cationes alquilamonio de cadena larga (p.ej. cetiltrimetilamonio, CTA) que facilitan el proceso de inserción del alcóxido y la posterior deslaminación de la arcilla, creando una red polimérica silícica que mantiene exfoliadas a las láminas del silicato (Letaïef y col., 2006). Los materiales resultantes pueden ser posteriormente funcionalizados con grupos orgánicos por tratamiento con organosilanos. Esta

característica resulta especialmente interesante para preparar una gran variedad de nuevos materiales funcionales. Por otro lado, como ya se ha mencionado anteriormente, cuando se emplean arcillas de morfología fibrosa como la sepiolita, el uso de un alcóxido de titanio, sólo o mezclado con TMOS, origina nanopartículas de TiO_2 (anatasa) u óxidos mixtos de silicio y titanio, sobre la superficie de la sepiolita (Aranda y col., 2008) o entre las láminas de esmectitas y vermiculita (Manova y col., 2010). En el caso de la sepiolita, al tratarse de un silicato microfibroso, no pueden tener lugar procesos de deslaminación (a diferencia de lo que ocurre con las esmectitas y vermiculitas) y los materiales resultantes muestran un recubrimiento extraordinariamente homogéneo y regular de nanopartículas de TiO_2 sobre la superficie de las microfibras. Este nuevo tipo de materiales nanoestructurados de naturaleza puramente inorgánica tiene gran interés potencial en procesos de adsorción, catálisis y fotocatalisis.

Actualmente, lo que se pretende en esta línea de investigación es la obtención de heteroestructuras preparadas a partir de la combinación de varios componentes inorgánicos como por ejemplo, los hidróxidos dobles laminares (HDL) con nanotubos de carbono (Winter y col., 2005) o HDL con zeolita Y (Han y col., 2008) o con zeolita ZSM-5 (Lee y col., 2008). Recientemente, también se ha descrito la preparación de un material microporoso obtenido a partir de la cristalización *in situ* de la zeolita NaY en sepiolita, utilizando ésta como fuente de sílice (Zheng y col., 2010).

1.1.2. Hidróxidos dobles laminares (HDL)

Los hidróxidos dobles laminares (HDL) son sólidos que suelen relacionarse con las arcillas laminares, denominándose “arcillas aniónicas” debido a que presentan una estructura laminar con un “exceso de carga positiva” en las láminas que es compensada por aniones que se sitúan en la región interlaminar, al revés que en el caso de las esmectitas. La estructura cristalina se describe a partir de la del mineral natural denominado hidrotalcita, $\text{Mg}_6\text{Al}_2(\text{OH})_{16}\text{CO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, que consiste, tal como se muestra en la figura 1.2, en láminas del tipo brucita $\text{Mg}(\text{OH})_2$, con dimensiones del orden de 0,5 nm de espesor por 20-1000 nm de longitud y anchura, en las que la sustitución parcial de los cationes divalentes (Mg^{2+}) por trivalentes genera una carga residual positiva que debe ser compensada por aniones localizados en la región interlaminar y que pueden ser intercambiados por procesos de cambio iónico.

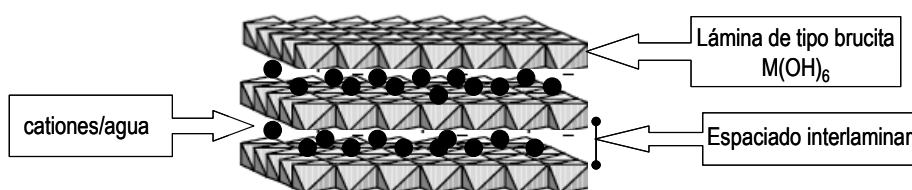


Figura I. 2. Representación tridimensional de la estructura general de los HDL.

Tal como se puede observar con más detalle en la figura I.3, las láminas basadas en unidades octaédricas ($M(OH)_6$) están formadas por un metal (M) coordinado por 6 grupos hidroxilos (OH), unidos compartiendo aristas. Los centros de los octaedros están ocupados por cationes di- y trivalentes y los vértices por los aniones hidroxilo. Los HDL suelen ser materiales de síntesis que pueden ser preparados por combinación de una amplia variedad de iones metálicos como por ejemplo, Mg^{2+} , Zn^{2+} , Fe^{2+} , Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mn^{2+} , Ni^{2+} o Co^{2+} como cationes divalentes y Al^{3+} , Cr^{3+} , Mn^{3+} o Fe^{3+} como cationes trivalentes entre otras combinaciones posibles (de Roy y col., 1992). La naturaleza de los cationes interlaminares viene determinada por el método de síntesis empleado y normalmente suelen ser CO_3^{2-} , NO_3^- ó OH^- aunque también pueden ser aniones orgánicos como carboxilatos (por ejemplo, acetato) o incluso otros más complejos como polímeros (Leroux y Besse, 2001) o biomoléculas (Darder y col., 2005).

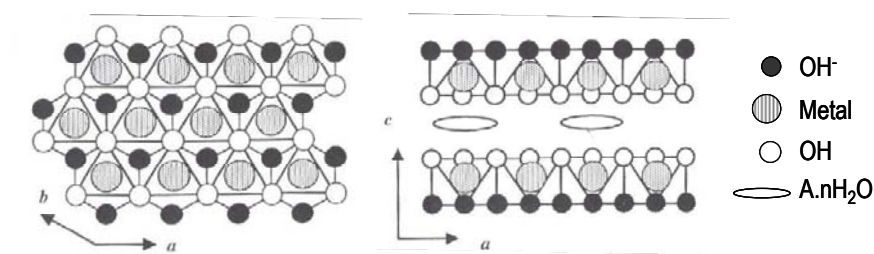


Figura I. 3. Proyección de una lámina de tipo brucita en los planos a-b y a-c.

El método de preparación más habitual de los HDL es el llamado de co-precipitación que, con ligeras variantes, consiste en la precipitación a un pH controlado del hidróxido mixto a partir de sales disueltas de los cationes metálicos, en presencia del anión que se quiera incorporar en el espacio interlaminar (Rives, 2001). Una característica interesante de los HDL que puede ser aplicada para incorporar aniones voluminosos, es la posibilidad de reconstruir el HDL a partir del compuesto parcialmente deshidroxilado que se genera por tratamiento térmico a temperaturas moderadas en presencia del anión. El óxido amorfo resultante, normalmente indicado como óxido doble laminar (ODL), puede ser transformado otra vez en el correspondiente HDL en un medio acuoso que contenga el anión de interés (Leroux y Besse, 2001). Cuando un HDL se

calcina a temperaturas superiores a 200 °C la estructura laminar se pierde y se forma el correspondiente óxido mixto. Los óxidos mixtos que se obtienen a partir de HDL pueden encontrar aplicaciones como catalizadores en reacciones de condensación, isomerización e hidrogenación, entre otras (Teissier y col., 1996). Así, los formados a partir del HDL con magnesio y aluminio presentan sitios básicos de tipo: OH^- , pares $\text{Mg}^{2+}\text{-O}^{2-}$, $\text{Al}^{3+}\text{-O}^{2-}$ y O^{2-} (Corma y col., 1992), cuyas proporciones y fuerzas relativas pueden ajustarse si se manipula la relación Mg/Al, la temperatura de calcinación, etc.

Los HDL presentan interés en diversas áreas de aplicación, como intercambiadores iónicos (Miyata, 1983; Rives y Ulibarri, 1999; Rives, 2001), como adsorbentes de colorantes, captadores de especies contaminantes del tipo fluoruros, ácidos y gases como el dióxido de carbono y óxidos de azufre y de nitrógenos (Fetter y col., 1999), como substrato para cromatografía, y también como precursores de óxidos mixtos básicos (Cavani y col., 1991; Tichit y col., 1995) como precursores de materiales magnéticos o de catalizadores, como antiácido, como soporte o agente para la liberación controlada de fármacos y pesticidas (Inacio y col., 2001), como substrato para inmovilización de enzimas, como sensores potenciométricos (Burley y Clifford, 2003), así como en la protección contra la corrosión (Li y Duan, 2006; Zhang y col., 2008), o para su empleo como carga de polímeros (Leroux y Taviot-Gueho, 2005).

1.1.3. Zeolitas

Las zeolitas (del griego, *zein*, "hervir"; *lithos*, "piedra") son tectoaluminosilicatos hidratados cristalinos de naturaleza microporosa (Barrer, 1982). Están constituidas por unidades $\text{TO}_{4/2}$, donde T es un átomo (Si, Al) coordinado tetraédricamente a cuatro oxígenos. Estos tetraedros están unidos entre sí a través de los oxígenos a los átomos T adyacentes mediante puentes T-O-T, formando una red tridimensional. Originalmente, el término fue acuñado en el siglo XVIII por el mineralogista sueco Axel Fredrik Cronstedt, quien observó un mineral natural que rápidamente por calentamiento producía burbujas sobre el agua evaporada. Usando las palabras griegas "piedra que hierve", él denominó a estos materiales zeolitas. Se han sintetizado más de 150 tipos cristalinos de zeolitas y se conocen 48 zeolitas que se dan de forma natural.

Éstas 48 zeolitas naturales, cuya composición química responde a la fórmula general: $\text{M}_{2/n}\text{O Al}_2\text{O}_3 \cdot x\text{SiO}_2 \cdot y\text{H}_2\text{O}$, donde M^{n+} es generalmente un catión alcalino, como Na^+ o K^+ , o alcalinotérreo, como Ca^{2+} o Ba^{2+} , que compensa la carga negativa que la inclusión de aluminio genera en la red y x representa la relación $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$, que se encuentra entre 2 y 10. No se han observado enlaces Al-O-Al en zeolitas cristalizadas hidrotermalmente. Loewenstein

(Loewenstein, 1954) racionalizó esta observación empírica estableciendo que las agrupaciones tipo “clusters” de carga negativa son menos estables que las cargas negativas aisladas. Sin embargo, se conocen materiales con la topología de la zeolita sodalita, como la bichulita $\text{Ca}_4(\text{Si}_2\text{Al}_4\text{O}_{12})(\text{OH})_4^3$ y la sodalita $\text{Ca}_4(\text{Al}_6\text{O}_{12})(\text{OH})_2^4$ que presentan enlaces Al-O-Al, aunque su origen no es hidrotermal.

Dado que el silicio normalmente presenta un estado de oxidación de +4, los tetraedros de silicio-oxígeno ($\text{SiO}_{4/2}$) son eléctricamente neutros. Sin embargo, la presencia de aluminio en el estado de oxidación +3 hace que los tetraedros de aluminio-oxígeno sean eléctricamente deficientes en un electrón ($\text{AlO}_{4/2}^-$). Por lo tanto, los armazones de las zeolitas son típicamente aniónicos, compensándose esta carga con cationes que se ubican en los poros y canales de la estructura para mantener la neutralidad eléctrica.

Recientemente se han descubierto materiales prácticamente idénticos a la clásica zeolita, pero consistentes en estructuras de óxidos con elementos que no son de silicio y aluminio pero que han sido incluidos en la definición de zeolitas. Así, en la actualidad, la mayoría de los investigadores incluyen en la definición de “zeolitas” prácticamente todos los tipos de estructuras de óxidos porosos que tienen bien definida una estructura porosa formada por tetraedros que comparten todos sus vértices una y sólo una vez. Estos materiales cristalinos consisten en un catión metálico en el centro y aniones de oxígeno en los cuatro vértices, al igual que las zeolitas. Los canales zeolíticos (o poros) son microscópicamente pequeños (entre 0,2 y 1,2 nm), y de tamaño muy regular, similar al de moléculas pequeñas por lo que a menudo se denominan “tamices moleculares”. Así, el término “tamiz molecular” hace referencia a la propiedad particular de estos materiales para adsorber selectivamente moléculas debido a un proceso de exclusión de tamaño (Cambor y col., 2010).

Cuando los cationes zeolíticos son protones, las zeolitas muestran propiedades superficiales de fuerte carácter ácido, que dan lugar a la mayoría de las aplicaciones catalíticas de las zeolitas. La presencia de otros tipos de cationes metálicos reactivos en los poros de las zeolitas o en posiciones de la red, pueden dar lugar a materiales catalíticos con propiedades únicas. Por ello, las zeolitas son comúnmente utilizadas en gran número de operaciones catalíticas, cuya selectividad, en ocasiones, depende de la forma y tamaño de sus canales, dando lugar a la denominada, “catálisis con selectividad de forma” (“*shape-selective catalysis*”) (Weisz y Frillette, 1960; Shabtai, 1979; Smit y Maesen, 2008).

Una gran mayoría de las zeolitas sintéticas se forman mediante procesos de cristalización de geles precursores de alúmina-sílice, en medio básico y en presencia de moléculas orgánicas que actúan como agentes directores de síntesis. Las zeolitas relacionadas con esta Tesis serán:

1.1.3.a. Zeolita A

La zeolita A presenta la estructura LTA (*Linde Type A*) (Baerlocher y col., 2001; <http://www.iza-structure.org> (11/11/09)). Ésta tiene una estructura porosa tridimensional con poros perpendiculares entre sí en los planos x, y, z, y constituida por unidades de 4, 6 y 8 tetraedros y dobles anillos de 4. El diámetro de poro se define por un anillo de 8 tetraedros y es menor de 0,42 nm (Fig. I.4). Esta disposición conduce a una cavidad mayor de diámetro libre mínimo de 1,14 nm. La cavidad está rodeada por ocho cajas de sodalita (octaedros truncados) conectados por sus caras cuadradas en una estructura cúbica.

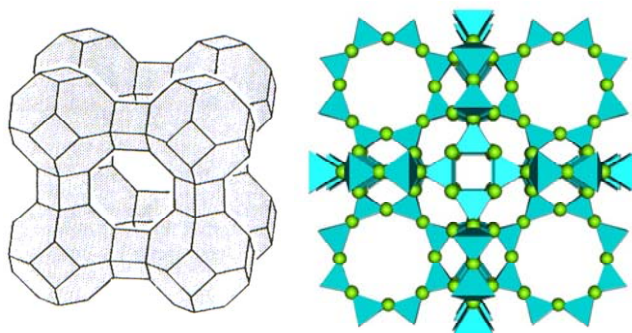


Figura I. 4. Estructura cristalina de la zeolita A (código estructural LTA).

1.1.3.b. Zeolita ZSM-5 (MFI)

Esta zeolita, desarrollada por Mobil Oil en 1975, es un aluminosilicato con alto contenido en sílice y bajo en aluminio. Su fórmula general es $\text{Na}_n\text{Al}_n\text{Si}_{96-n}\text{O}_{192} \cdot 16\text{H}_2\text{O}$ ($0 < n < 27$). Su estructura está basada en canales de poro medio ($\sim 0,55$ nm) que se entrecruzan (Fig. I.5). La reactividad química y catalítica de la ZSM-5 se debe a su fuerte acidez. Un buen ejemplo de catalizadores heterogéneos basados en zeolitas es la ZSM-5, son utilizados por las empresas químicas industriales en la interconversión de hidrocarburos y la alquilación de compuestos aromáticos.

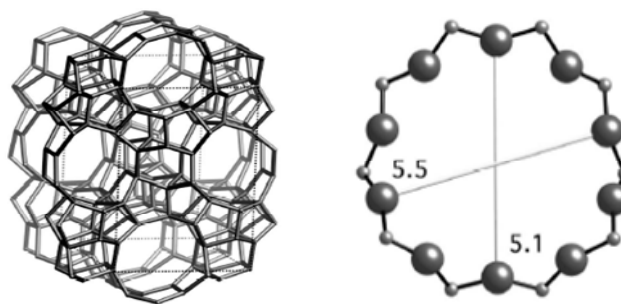


Figura I. 5. Estructura cristalina de la zeolita ZSM-5 y apertura de uno de sus poros.

El ensamblaje de especies nanométricas, como por ejemplo agrupaciones de metales o nanopartículas de óxidos metálicos, en sólidos porosos representa un tema ampliamente estudiado con el objetivo de desarrollar mejores catalizadores heterogéneos soportados (Thomas y Thomas, 1997). En este contexto, la inmovilización de las nanopartículas en el interior o exterior de superficies inorgánicas apoya resultados en la formación de materiales nanocomposites que a menudo tienen una elevada superficie específica y porosidad debido a sus características topoquímicas. Además, pueden ser buenos materiales adsorbentes y/o catalíticos debido a los efectos sinérgicos de las nanopartículas soportadas pudiendo convertirse en sistemas relevantes por sus aplicaciones (Zou y col., 2006). Los sólidos más ampliamente usados son zeolitas (Reddy y col., 2003), carbón activo (Herrmann y col., 1999; Nagaoka y col., 2002) y sílice (Chuan y col., 2004), junto con minerales de la arcilla, naturales y modificados como por ejemplo, montmorillonita, vermiculita y sepiolita (Yoneyama y col., 1989; Ding y col., 2001; Mogyorósi y col., 2003). Estos materiales con nanopartículas soportadas son de gran interés en el estudio de reacciones fotocatalíticas para la eliminación de contaminantes no-filtrables y de compuestos orgánicos disueltos en agua, que es un problema frecuente en tratamiento de aguas residuales. También pueden ser eficientemente usados para la eliminación de colorantes (Bouzaida y col., 2004; Fernández y col., 2004; Saeed y col., 2007), compuestos orgánicos halogenados (Calza y col., 2001; Kun y col., 2006) y pesticidas (Muneer y Bahnemann, 2002) entre otros contaminantes orgánicos resultantes de aplicaciones industriales y agrícolas.

I.2. OBJETIVOS GENERALES DE ESTA TESIS DOCTORAL

Tomando como base los estudios precedentes citados, esta Tesis Doctoral plantea como objetivo fundamental el desarrollo de nuevos materiales micro- y nano-estructurados de naturaleza puramente inorgánica preparados mediante ensamblaje de la arcilla microfibrosa sepiolita con micro- y nano-partículas de diversos sólidos inorgánicos utilizando varias estrategias:

- *1ª Estrategia:* Tomando como base estudios previos anteriormente realizados en el Grupo de Trabajo sobre modificación de arcillas mediante incorporación de precursores de sílice (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006) y de dióxido de titanio (Aranda y col., 2008) se pretende introducir un procedimiento novedoso en el que se modifique químicamente la superficie de la arcilla fibrosa sepiolita por tratamiento con diferentes alcóxidos de silicio para lograr una impregnación homogénea de sílice amorfa sobre las fibras de sepiolita.
- *2ª Estrategia:* Generación de sílice cristalina homogéneamente distribuida sobre las fibras de sepiolita para lograr una impregnación uniforme de dichas fibras. Se ensayará la formación de varios silicatos del tipo de los zeotipos puramente silícicos vía hidrotermal en presencia de sepiolita. Los zeotipos a estudiar serán la zeolita ZSM-5 (código estructural MFI, siguiendo el método descrito por Argauer y Landolt, 1972) y la zeolita A (código estructural LTA, aplicando el método descrito por Milton, 1959). Ambas zeolitas, poseen gran interés industrial.
- *3ª Estrategia:* Utilizando las aproximaciones desarrolladas en el Grupo de Trabajo para la formación de materiales sílice/montmorillonita (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006) y sílice/sepiolita se pretende preparar nuevos materiales heteroestructurados mediante ensamblado de silicatos laminares (montmorillonita o vermiculita) con la arcilla fibrosa, sepiolita incorporando sílice para lograr el ensamblado entre ambos tipos de silicatos.
- *4ª Estrategia:* Generación de nuevos materiales ensamblados heteroestructurados mediante la combinación de la sepiolita con hidróxidos dobles laminares (HDL) micro- o nano-cristalinos con diferentes pares metálicos en proporciones HDL:sepiolita diferentes.

- 5ª Estrategia: Estudio de propiedades de posible interés aplicativo de los diferentes materiales generados. Por ejemplo, en el recubrimiento de sílice sobre las fibras de sepiolita y en el ensamblado de filosilicatos con sepiolita los materiales resultantes serán investigados como un nuevo tipo de cargas para el reforzamiento de matrices poliméricas tipo epoxi. En el caso de los materiales generados por ensamblaje de zeolitas o HDL con sepiolita, se evaluarán las propiedades de adsorción eligiendo como moléculas modelos diversos colorantes como Rojo Congo y Azul de Metileno.

CAPÍTULO II.
MATERIALES DE PARTIDA,
MÉTODOS EXPERIMENTALES Y
TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II. MATERIALES DE PARTIDA, MÉTODOS EXPERIMENTALES Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN

II.1. MATERIALES DE PARTIDA

II.1.1. Arcillas fibrosas

II.1.1.a. Sepiolita

En este estudio se ha utilizado una sepiolita de elevada pureza (> 95%) suministrada por la empresa TOLSA S.A., procedente de sus yacimientos de Vicálvaro (Madrid) y comercializada por la misma con el nombre de PANGEL S9 (Álvarez y col., 1984). La composición mayoritaria sin tener en cuenta el contenido en agua se recoge en la tabla II.1. Esta muestra contiene además trazas de óxidos de hierro y titanio (< 1%).

Tabla II. 1. Composición química de la Sepiolita (PANGEL S9) utilizada en este trabajo.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Mn ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	F ⁻
Sepiolita (Pangel S9)	62,5%	1,20%	25,2%	0,09%	0,50%	0,4%	0,3%	≈1%

II.1.1.b. Organosepiolita

En este trabajo también se ha empleado una organosepiolita suministrada por TOLSA S.A preparada por tratamiento de sepiolita con cationes orgánicos del tipo Tetranyl® B-2MTH (cloruro de estearildimetilbencilamonio) que se prepara a partir de tensioactivos catiónicos comerciales conocidos como cloruros de estearalconio (Fig. II.1). En este estudio se ha empleado una organosepiolita que se ha denominado SB que contiene 32,4 milimoles del organocatión por 100 g de compuesto y ha sido preparada por procedimientos comerciales de los denominados de vía húmeda.

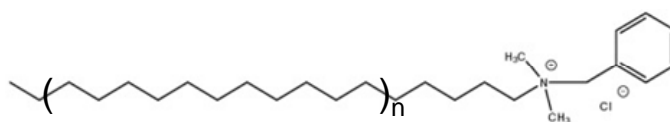


Figura II. 1. Fórmula química esquemática del tensioactivo de amonio cuaternario, Tetranyl® B-2MTH.

II.1.2. Arcillas laminares

En este trabajo se han empleado dos tipos de silicatos laminares: i) una esmectita, como es la montmorillonita, y ii) una vermiculita. Igualmente se ha empleado una organomontmorillonita comercial conocida como cloisite® 30B. La fórmula estructural que presentan estos silicatos puede expresarse como $(\text{Si},\text{Al})_4\text{O}_{10}(\text{Al},\text{Mg},\text{Fe})_{3-2}(\text{OH})_2\text{Ca}_n \cdot x\text{H}_2\text{O}$, aunque varía considerablemente según el origen del mineral. En la figura II.2, se esquematizan sus estructuras caracterizadas por un espacio interlaminar donde están presentes los cationes de cambio. La distancia entre láminas depende de la naturaleza del mineral y de su grado de hidratación. En el caso de la vermiculita se da mayor número de sustituciones isomórficas.

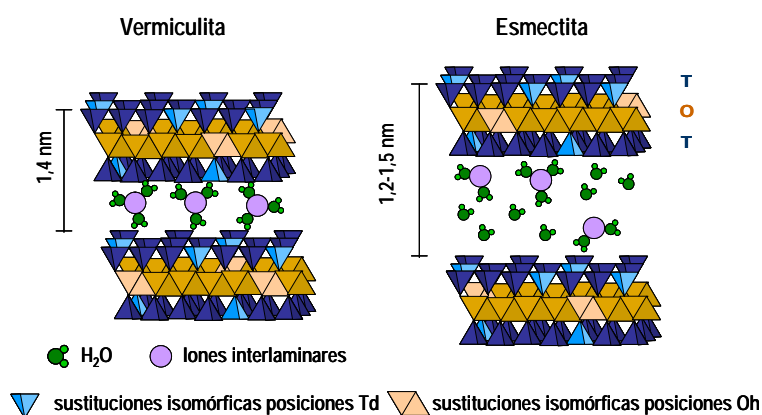


Figura II. 2. Estructuras generales de la vermiculita y de las esmectitas.

II.1.2.a. Montmorillonita SWy-1

Es este estudio se ha utilizado una montmorillonita procedente de Crook County, Wyoming (EEUU), concretamente la muestra estándar conocida como SWy-1, con fórmula $(\text{Si}_{7.98}\text{Al}_{0.02})^{\text{IV}}(\text{Al}_{3.01}\text{Fe}_{0.41}\text{Mn}_{0.01}\text{Mg}_{0.54}\text{Ti}_{0.02})^{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot (\text{Ca}_{0.12}\text{Na}_{0.32}\text{K}_{0.05})$. Es un mineral de la arcilla de referencia suministrada por el *Source Clay Minerals Repository* (Columbia, EEUU) de la *Clay Minerals Society* y cuya composición se recoge en la tabla II.2. Los cationes Al^{3+} son habitualmente sustituidos por iones divalentes como el Mg^{2+} (y en mucha menor proporción Si^{4+} por Al^{3+} en la capa tetraédrica), lo que origina un “exceso de carga negativa” en las láminas que es compensada por cationes que se sitúan en la región interlaminar (Fig. II.3) (Hofmann y col., 1933). Estos cationes son fácilmente intercambiables por tratamiento con soluciones salinas, por lo que se denominan cationes de cambio. Esta muestra posee una capacidad de cambio catiónico (CCC) de 76 meq/100 g, siendo fundamentalmente sódica en su estado natural y capaz de formar suspensiones acuosas coloidales muy estables.

Tabla II. 2. Composición química de la montmorillonita de Wyoming (SWy-1) empleada en este trabajo.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	Na ₂ O	Fe ₂ O ₃	CaO	K ₂ O	F ⁻
Montmorillonita	62,9%	19,6%	3,05%	1,53%	3,35%	1,68%	0,53%	0,11%

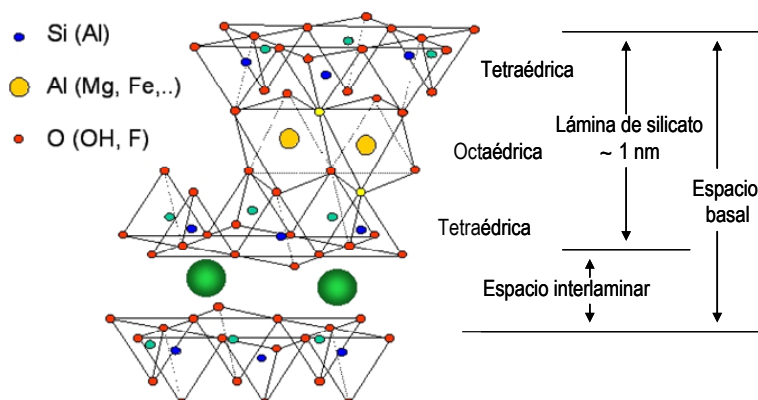


Figura II. 3. Estructura de la montmorillonita.

II.1.2.b. Organomontmorillonita cloisite® 30B

En algunos ensayos se ha empleado también una organomontmorillonita suministrada por Southern Clay Products que se comercializa con el nombre de Cloisite® 30B. Se trata de una montmorillonita de origen natural (Wyoming) que en lugar de cationes Na⁺ está intercambiada con cationes de amonio cuaternario del tipo metilbis-2-hidroxietil-*cadena alquílica hidrogenada* (MT2EtOH) (Fig. II.4). De acuerdo con el Boletín de Propiedades Técnicas de Southern Clay Products (Physical properties Bulletin from Southern Clay Products, Inc.), la cantidad de surfactante MT2EtOH incorporado en la Cloisita 30B es de 90 mequiv/100 g.

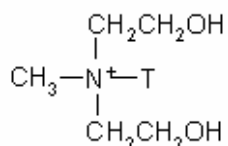


Figura II. 4. Fórmula química del catión MT2EtOH, donde T es cadena alquílica de composición estadística (~65% C18; ~30% C16; ~5% C14) que incorpora la cloisite® 30B.

II.1.2.c. Vermiculita de Benahavis

La vermiculita utilizada procede de Benahavis (Málaga) y tiene como composición química la que se señala en la tabla II.3, que corresponde a la fórmula $(\text{Si}_{6.16}\text{Al}_{1.84})_{\text{IV}}(\text{Al}_{0.76}\text{Fe(III)}_{0.74}\text{Fe(II)}_{0.14}\text{Ti}_{0.22}\text{Mg}_{3.58})_{\text{VI}}\text{O}_{20}(\text{OH})_4\cdot\text{Mg}_{0.51}$ (Justo y col., 1986). El valor de la CCC es 136 meq/ 100 g, y la superficie específica (BET, N₂) es 23 m²/g (Letaïef y col., 2006).

Tabla II. 3. Composición química de la vermiculita de Benahavis empleada en este trabajo.

Muestra	SiO ₂	Al ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Fe ₂ O ₃	FeO	MnO
Vermiculita de Benahavis [a]	38,8%	13,8%	18,3%	1,91%	6,25%	1,11%	0,03%
[a] Otros componentes: Cr ₂ O ₃ , 0,02; ZnO, 0,01; NiO, 0,12; CoO, 0,01.							

II.1.3. Otros reactivos utilizados

En la síntesis, modificaciones, estudio de propiedades y aplicaciones de los distintos materiales estudiados en este trabajo se han utilizado otros reactivos cuyas características más importantes se recogen en la tabla II.4 para el caso de reactivos usados en la síntesis y modificación de los diversos materiales, en la tabla II.5 para el caso de los disolventes y en la tabla II.6 para el caso de reactivos empleados en el estudio de propiedades y aplicaciones.

Tabla II. 4. Reactivos empleados en este trabajo para la síntesis de los diversos materiales.

Producto (Abreviatura)	Fórmula química	Pureza	Suministrador
Aluminato sódico	$\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$	--	Riedel-deHaën
Bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB)	$\text{C}_{19}\text{H}_{42}\text{NBr}$	--	Aldrich
Bromuro de didodecildimetilamonio (DDDAB)	$\text{C}_{26}\text{H}_{56}\text{NBr}$	98%	Aldrich
Bromuro de N-trimetoxisililpropiltri- N,N,N-tri-n-butilamonio (TBAS), 50% en metanol	$\text{C}_{18}\text{H}_{42}\text{BrNO}_3\text{Si}$	--	ABCR
Bromuro de Tetrabutilamonio (TBAB)	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$	$\geq 99,0\%$	Fluka
Bromuro de tetrapropilamonio (TPAB)	$\text{C}_{12}\text{H}_{28}\text{BrN}$	$\geq 98\%$	Fluka
Carbonato sódico	NaHCO_3	--	Panreac
Cloruro de zinc	ZnCl_2	$\geq 98\%$	Fluka
Dicloruro de magnesio	$\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	--	Carlo Erba
Hidrocloreuro de propilamino (PAH)	$\text{C}_3\text{H}_9\text{N} \cdot \text{HCl}$	99+%	Fluka
Hidróxido de tetrapropilamonio (TPAOH), 1,0 M en agua	$\text{C}_{12}\text{H}_{29}\text{NO}$	--	Sigma-Aldrich
Hidróxido sódico	NaOH	$\geq 98\%$	Fluka
Piperazina anhidra	$\text{C}_4\text{H}_{10}\text{N}_2$	$\geq 98\%$	Fluka
Sílice amorfa (Cab-O-Sil)		99,8%	Sigma-Aldrich
Silicato sódico (disolución)	Na_2SiO_3	--	Sigma-Aldrich
Tetrabutoxisilano (TBOS)	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Si}$	$\geq 97\%$	Fluka
Tetraetoxisilano (TEOS)	$\text{C}_8\text{H}_{20}\text{O}_4\text{Si}$	98%	Aldrich
Tetrametoxisilano (TMOS)	$\text{C}_4\text{H}_{12}\text{O}_4\text{Si}$	$\geq 98\%$	Fluka
Tricloruro de aluminio	$\text{AlCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	--	Fluka

Tabla II. 5. Disolventes empleados en este trabajo.

Producto	Fórmula química	Pureza	Suministrador
Ácido clorhídrico	HCl	32% puriss p.a.	Riedel-deHaën
Agua bidestilada	H ₂ O		
Etanol	C ₂ H ₆ O	absoluto	Panreac
Isopropanol	C ₃ H ₈ O	grado de pureza ULSI	Rockwood Electronic Materials
Metanol	CH ₄ O	--	Scharlau

Tabla II. 6. Reactivos específicos empleados en este trabajo para el estudio de propiedades y aplicaciones de los materiales preparados.

Producto (Abreviatura)	Fórmula químico	Pureza	Suministrador
Azul de metileno	C ₁₆ H ₁₈ ClN ₃ S·3H ₂ O	--	Carlo Erba
Grasa de vacío	--	--	Dow Corning
Jeffamine® D-230® (poli(propilenglicol) bis(2-aminopropil) éter) (agente de curado)	CH ₃ CH(NH ₂)CH ₂ [OCH ₂ CH(CH ₃)] _n NH ₂	--	Fluka
Nitrato de plata	AgNO ₃	≥ 99%	Fluka
Resina D.E.R.™ 332 (diglicidil éter de bisfenol A)	C ₂₁ H ₂₄ O ₄	--	Sigma-Aldrich
Rojo Congo	C ₃₂ H ₂₂ N ₆ Na ₂ O ₆ S ₂	--	Merck

II.2. MÉTODOS EXPERIMENTALES

II.2.1. Purificación de arcillas

Para la preparación de montmorillonita sódica homoiónica (montmorillonita-Na) de tamaño de partícula inferior a 2 µm, el mineral de la arcilla (SWy-1), la muestra de partida bruta se sometió a un repetido proceso de intercambio iónico con iones Na⁺ por tratamientos iterativos

con una solución de NaCl, que asegurase que la totalidad de cationes interlaminares se hubieran intercambiado. El método experimental implica la dispersión de una cierta cantidad de dicho mineral bruto en una disolución acuosa de NaCl 1 N (típicamente 30 g de arcilla en 500 ml de disolución). Esta dispersión se tuvo en agitación durante unas 12 horas y luego se centrifugó el sólido, repitiéndose el proceso 2 veces más para asegurar el desplazamiento de otros cationes de cambio distintos al sodio. Posteriormente el sólido se lavó sucesivas veces con agua desionizada para eliminar el exceso de NaCl. Se observa que tras cada centrifugado se va formando un gel y la decantación del líquido sobrenadante es cada vez más difícil. Cuando el gel no decantaba, se dispersó en una gran cantidad de agua y se introdujo en membranas de diálisis que sumergidas en agua desionizada se va renovando al menos una vez al día, repitiendo el proceso durante varios días hasta que deja de detectarse la presencia de cloruros. Este hecho se detecta mediante el test de cloruros para lo cual se añaden unas gotas de AgNO_3 (0,2 N) a una alícuota (~ 2 ml) del agua de diálisis y observando la presencia o no de un precipitado de aspecto lechoso o turbidez que sería indicativo de la presencia de cloruros al formarse AgCl . La suspensión libre de cloruros se trasvasa a una probeta de 2 L y se deja sedimentar por un tiempo establecido que se determina aplicando la Ley de Stokes, de modo que se calcula la altura en la probeta a partir de la que se ha de separar la parte superior de la suspensión para que contenga el mineral de la arcilla de tamaño de partícula inferior a 2 μm . Para establecer esta altura se aplica la fórmula definida en la ecuación II.1, deducida de la ley de Stokes, donde v es la velocidad del frente de las partículas en suspensión con tamaño menor a r (radio de la partícula de arcilla considerando partículas plano-circulares), cuando dicha suspensión se deja decantar por efecto de la gravedad y considerando una densidad para el mineral de la arcilla de 2,65 g/cm^3 (Lagaly, 2006). Esta suspensión se seca en rotavapor a 70°C y vacío hasta recuperar el sólido. El material resultante se muele en mortero de ágata y se tamiza (< 74 μm).

$$v = 35000 \cdot r^2 \quad (\text{Ec. II. 1})$$

II.2.2. Preparación de las organoarcillas de partida

II.2.2.a. Organosepiolitas

II.2.2.a.1. Preparación de organosepiolita mediante intercambio iónico

La sepiolita ha sido modificada por tratamiento con los cationes alquilamonio: hidrocloreto de propilamino (PAH), bromuro de cetil trimetilamonio (CTAB) y bromuro de didodecildimetilamonio (DDDAB) (Fig. II.5). También se ha modificado la vermiculita con el tensioactivo CTAB.

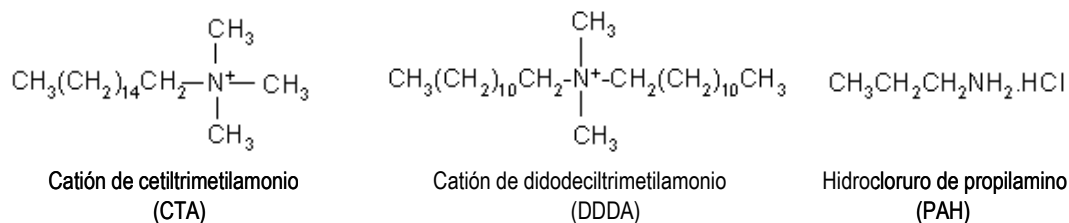


Figura II. 5. Fórmulas químicas de los diferentes cationes alquilamonio empleados para modificar las diferentes arcillas.

Para la modificación de la sepiolita con dichos cationes alquilamonio, se dispersaron 30 g de sepiolita en 1000 ml de agua bidestilada con ayuda de un agitador de hélices para su mejor homogeneización. Mientras, por otro lado se preparó una disolución del catión alquilamonio. Para el caso del PAH, se disuelven 1,290 g de dicho catión (3 veces la capacidad de cambio de la sepiolita) en 500 ml de agua bidestilada. Ésta disolución del catión se le añadió lentamente a la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla con el agitador de hélices, y manteniendo en agitación la mezcla durante 2 días a una temperatura de 50°C. A continuación se centrifugó (4000 rpm, 30 minutos) y el sólido resultante se lavó varias veces con agua bidestilada para eliminar el exceso de catión. Finalmente, el producto resultante se dejó secar a la atmósfera y a continuación se molió en mortero de ágata (Aranda y col., 2008).

Para la modificación de la sepiolita con el catión cetiltrimetilamonio (CTA⁺) y con didodecildimetilamonio (DDDA⁺), se procede de igual forma pero preparando la disolución de los correspondientes cationes, con 4,920 g del bromuro de cetiltrimetilamonio ó 6,250 g del bromuro de didodecildimetilamonio, respectivamente.

II.2.2.a.2. Preparación de organosepiolitas mediante anclaje

Por otro lado se ha preparado una organosepiolita de utilidad para la preparación de heteroestructuras ZSM-5/sepiolita en la que el organocatión N-trimetoxisililpropiltri-N,N,N-tri-nbutilamonio (TBAS) (Fig. II.6) se incorpora mediante una reacción de anclaje a los grupos silanoles de la sepiolita. Este procedimiento se basa en el descrito por Ruiz-Hitzky y col. (Ruiz-Hitzky y Fripiat, 1976; Van Meerbeek y Ruiz-Hitzky, 1979) que implica la reacción de la sepiolita con organosilanos en un medio ácido (HCl/Isopropanol) para favorecer el anclaje del

organosilano. En el presente caso se han tratado 5 g de sepiolita PANGEL S9 con 0,032 moles de bromuro de N-trimetoxisililpropiltri-N,N,N-tri-n-butilamonio (TBAS) en 200 ml de isopropanol durante 16 horas a 65°C bajo agitación magnética. Una vez transcurrido dicho tiempo de reacción se filtró con un embudo Büchner, se lavó repetidas veces con mezcla MeOH:agua al 50% hasta ausencia de iones cloruro (test de AgNO_3) y se secó en estufa durante una noche a 100°C. Esta organosepiolita se ha denominado sep-TBAS.

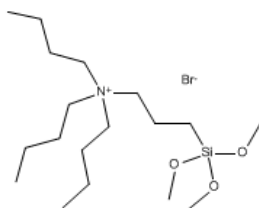


Figura II. 6. Estructura del del bromuro de N-trimetoxisililpropil-N,N,N-tri-n-butilamonio (TBAS).

II.2.2.b. Organomontmorillonitas

Se han preparado organomontmorillonitas por intercambio iónico de la montmorillonita-Na preparada según descrito en el apartado II. 2.1, con los cationes PA^+ , CTA^+ y DDDA^+ (Fig. II.5). Para la modificación de la montmorillonita-Na con el catión, por ejemplo, PA^+ , se dispersaron 3 g de dicha arcilla en 300 ml de agua bidestilada a 80°C durante 30 minutos; a continuación, se añadió lentamente 0,654 g del tensioactivo (tres veces la capacidad de cambio de la montmorillonita) y se mantuvo a dicha temperatura durante 1 día. Después, se trató en un baño de ultrasonidos durante 15 minutos, se centrifugó (1000 rpm, 15 min.) y el sólido se lavó varias veces con agua bidestilada para retirar el exceso de tensioactivo, dejándose secar a temperatura ambiente (Letaïef y col., 2006). Para el cambio con cationes CTA^+ y DDDA^+ , se procedió de igual manera pero añadiendo lentamente 2,493 g ó 3,165 g de tensioactivo, respectivamente.

II.2.2.c. Organovermiculita

En el caso de la vermiculita de Benahavis sólo se ha preparado la organovermiculita que contiene el catión CTA^+ (Fig. II.5). Para ello, se dispersaron 3 g de vermiculita natural tamizada (200 mesh) en 300 ml de agua bidestilada a 80°C durante 30 minutos. A continuación, se añadieron lentamente 4,461 g del tensioactivo, dejandose a dicha temperatura con agitación durante 1 día. Después se procedió de igual manera que en el caso de la montmorillonita, lavando y secando el sólido recuperado tras el centrifugado.

II.2.3. Preparación de las heteroestructuras

II.2.3.a. Heteroestructuras sílice/sepiolita

El método general de síntesis implicó primeramente la dispersión de una organosepiolita sintetizada previamente en el laboratorio (tratada con PA⁺, CTA⁺ y DDDA⁺) (§ II.2.2.a) o la organosepiolita comercial, SB (preparada con el tensioactivo B-2MTH) en isopropanol al 5%. Para ello la suspensión se sometió a un tratamiento de irradiación con ultrasonidos (US) mediante un equipo SONICS modelo Vibracell 750 con frecuencia de resonancia de 20 KHz, emitiendo la radiación mediante una punta de 13 mm y trabajando con una amplitud de 50% (Fig. II.7). Las condiciones experimentales usadas fueron programadas para lograr un tiempo total de tratamiento de 20 minutos, repartidos en pulsos secuenciales de 10 segundos de vibración activa y 10 segundos de reposo. Dicha alternancia entre periodos de irradiación activos y de reposo en el tratamiento de dispersión US evita el sobrecalentamiento de las mezclas, reduciendo por lo tanto la evaporación del disolvente así como evitando modificaciones químicas de los sistemas debido al calor desprendido durante el proceso de dispersión.



Figura II. 7. Equipo de ultrasonidos de punta (SONICS modelo Vibracell 750) utilizado en este trabajo.

A continuación, y mientras se mantuvo la suspensión bajo el mismo ciclo de irradiación con US, se añadió lentamente una cantidad establecida de la fuente de sílice (silicato sódico, TMOS, TEOS o TBOS) (Fig. II.8) para al final obtener la relación SiO₂/sepiolita deseada (1:1, 2:1, 3:1 y 6:1). A continuación, se volvió a repetir el ciclo de tratamiento por US, mientras se añadió lentamente la cantidad estequiométrica de agua bidestilada necesaria para producir la formación del gel (4 veces la cantidad de precursor de sílice añadido) hasta que se produjo la coagulación de la mezcla como consecuencia de la transición sol-gel en el sistema. Este tiempo es variable dependiendo de la organosepiolita utilizada, así como de la naturaleza de la fuente de sílice empleada.

Los geles resultantes se secaron en estufa a distinta temperatura, dependiendo de la naturaleza del alcohol generado a partir del precursor de sílice empleado: 60°C en el caso del TMOS y silicato sódico, 100°C en el caso del TEOS y 130°C para el TBOS. Las muestras una vez secas fueron calcinadas en condiciones similares al procedimiento reportado por Letaïef para las heteroestructuras sílice/montmorillonita (Letaïef y col., 2006) a 500°C durante 5 horas con una rampa de subida de 10°C/min y flujo de aire (100 mL/min) a fin de eliminar la materia orgánica presente.

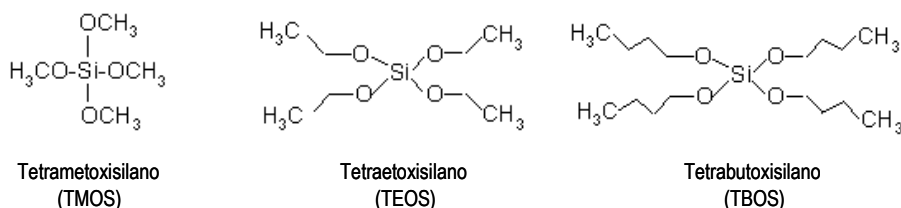


Figura II. 8. Fórmulas químicas de los diferentes alcóxidos precursores de SiO₂ utilizados en este trabajo.

II.2.3.b. Heteroestructuras sílice/filosilicato-sepiolita

En un primer intento para preparar las heteroestructuras montmorillonita/sepiolita con relación 1:1 entre ambas arcillas, se preparó una suspensión acuosa al 5% en isopropanol del peso total de ambas arcillas. Primeramente, se añadió la montmorillonita sódica (MMT-Na) al isopropanol, y posteriormente mientras se mantuvo otro ciclo de irradiación con US, se incorporó la sepiolita. El gel poco denso resultante se secó en estufa a 60°C.

El otro método que se ha utilizado para preparar las heteroestructuras ha sido mediante el empleo de un agente de ensamblado como puede ser un alcóxido de silicio. Para ello, en primer lugar se preparó una suspensión de organoarcilla derivada de los filosilicatos montmorillonita o vermiculita según descrito en § II.2.2.b y II.2.2.c, respectivamente, o de cloisita® 30B (§ II.1.2.b) que contenga 0,5 g en filosilicato en isopropanol, según descrito en § II.2.3.a. El volumen total de isopropanol se calculó para tener una suspensión que contuviese al final un 5% en peso total de las organoarcillas a mezclar. A continuación, y mientras se mantuvo la suspensión bajo el mismo ciclo de irradiación con US, se incorporó a la suspensión una organosepiolita, de modo que la cantidad correspondiese a un contenido final en la suspensión de 0,5 g en el mineral. La suspensión de ambas organoarcillas se sometió a un tratamiento de US como el mencionado anteriormente para la preparación de las heteroestructuras sílice/sepiolita (§ II.2.3.a). A continuación, y mientras se mantuvo dicha suspensión bajo el mismo ciclo de irradiación con US,

se añadió lentamente una cantidad establecida de la fuente de sílice para alcanzar la relación SiO_2 /sepiolita deseada. A continuación, se volvió a repetir el ciclo de tratamiento con US, mientras se añadió lentamente la cantidad estequiométrica de agua bidestilada necesaria hasta que se produjese la hidrólisis y policondensación del silano hasta llegar a la heterocoagulación.

Los geles coagulados resultantes se secaron en estufa a temperatura variable dependiendo de la naturaleza del alcohol generado a partir del precursor de sílice. Y éstos una vez secos, fueron calcinados en las mismas condiciones que en el caso de las heteroestructuras sílice/sepiolita (§ II.2.3.a).

En algunos casos, los geles coagulados obtenidos no se secaron y fueron directamente sometidos a un proceso de liofilización para lo cual se congelaron previamente en un congelador convencional (-20°C) para después ser liofilizados en un liofilizador TELSTAR Cryodos 80 hasta eliminar el agua y los disolventes presentes (Fig. II.9).



Figura II. 9. Equipo TELSTAR de liofilización empleado en este trabajo.

II.2.3.c. Heteroestructuras zeolita/sepiolita

II.2.3.c.1. Preparación de las heteroestructuras zeolita A/sepiolita

Para generar la zeolita A se empleó un gel de composición $3,5 \text{ Na}_2\text{O} : \text{Al}_2\text{O}_3 : 2 \text{ SiO}_2 : 185 \text{ H}_2\text{O}$. Para formar las heteroestructuras zeolita A/sepiolita fueron ensayadas las relaciones 2:1 y 4:1 Si:sepiolita que supuso el uso de las cantidades de reactivo indicadas en la tabla II.7. El método general de síntesis requirió la preparación de una solución, denominada A, con aluminato sódico y NaOH al 50% en 15 ml de agua bidestilada y una suspensión B, formada a partir de una disolución de NaOH y SiO_2 en 20 ml de agua bidestilada, que fue necesario ser calentada entre 40 y 50°C para disolver los sólidos y a la que se incorporó la sepiolita. A continuación, se mezclaron la disolución A y la suspensión B manteniendo el sistema bajo

agitación constante y uniforme para su homogeneización manteniendo la temperatura a 40-50°C. Después se vertió la mezcla en un recipiente de polipropileno (PP), que es cerrado y se mantiene en estufa a 95°C durante 4 horas sin agitación (Davis, 1993).

Tabla II. 7. Cantidades de reactivos utilizados para preparar la disolución A y la suspensión B en los sistemas de las heteroestructuras zeolita A/sepiolita.

Relación Si:sepiolita	Disolución A			Suspensión B			
	Aluminato sódico (g)	NaOH (g)	Agua bidestilada (ml)	Sepiolita (g)	NaOH (g)	SiO ₂ (g)	Agua bidestilada (ml)
2:1	1,25	0,92	15	0,35	1,84	0,691	20
4:1	2,50	0,92	15	0,35	1,84	1,382	20

II.2.3.c.2. Preparación de las heteroestructuras ZSM-5/sepiolita

La preparación de las heteroestructuras ZSM-5/sepiolita se ha llevado a cabo mediante tres procedimientos de síntesis:

Método 1:

Se intentó la síntesis de la zeolita ZSM-5 en ausencia de cationes metálicos alcalinos a partir de un gel de composición molar 2,0 TPAB : 10 Piperizina : 20 SiO₂ : 1000 H₂O (Davis, 1993), en presencia de una suspensión al 1% en sepiolita (0,18 g de sepiolita en 18 ml de agua bidestilada) para lograr relaciones Si:sepiolita 0,3:1, 0,5:1, 1:1, 2:1, 5:1 y 7:1. En la tabla II.8 se recogen las cantidades utilizadas en cada síntesis para lograr preparar las diferentes relaciones Si:sepiolita.

Así, a la suspensión de sepiolita se le añadió primero la piperizina y el bromuro de tetrapropilamonio (TPAB) mientras se mantuvo bajo agitación magnética, calentando a unos 50°C si fuese necesario hasta lograr la completa disolución del TPAB. Una vez se consiguió disolver los productos de partida, se añadió la sílice amorfa (Cab-O-Sil) y se dejó bajo agitación hasta lograr formar un gel viscoso. Entonces, se trasvasó toda la mezcla a una vasija de teflón® protegida en un reactor de acero y se sometió a un calentamiento hidrotermal a 150°C durante 3 días en una estufa en la que el reactor es volteado sobre sí mismo a 60 r.p.m. para producir la agitación de su contenido. Después se dejó enfriar el reactor, se filtró el sólido sobre una

membrana Millipore de celulosa de 0,45 μm de diámetro de poro (Type HVLP Durapore® de difluoruro de polivinilideno), lavándose repetidas veces con agua bidestilada y secándose al aire en estufa a 60°C.

Tabla II. 8. Resumen de las cantidades de reactivos utilizados para las diferentes relaciones Si:sepiolita utilizadas para preparar las heteroestructuras ZSM-5/sepiolita por el método 1 (Davis, 1993).

Relación Si:sepiolita	TPAB (g)	Piperizina (g)	SiO ₂ * (g)
0,3:1	0,039	0,024	0,054
0,5:1	0,065	0,040	0,090
1:1	0,130	0,080	0,180
2:1	0,260	0,160	0,360
5:1	0,650	0,400	0,900
7:1	0,930	0,574	1,300

* Cab-O-Sil

Con fines comparativos, también se ha preparado la zeolita ZSM-5 en ausencia de sepiolita, siguiendo el mismo método.

Método 2:

En este caso, se utilizó la organosepiolita por tratamiento con el organosilano (TBAS), sep-TBAS como se indica en el apartado § II.2.2.a.2. En primer lugar, es necesario establecer a partir del análisis químico elemental CHN las moléculas de silano ancladas sobre la superficie de la sepiolita. Para, a partir de este dato, calcular la composición del gel que hay que añadir para formar una monocapa de zeolita en la superficie de la sepiolita teniendo en cuenta que, por cada 4 moléculas de TBAS presentes se necesitarán 96 moléculas de SiO₂ (Flanigen y col., 1978) y que se debe guardar la relación H₂O:NaOH para lograr una composición de 3,4 TBAB : 5,6 Na₂O : 43 SiO₂ : 1675 H₂O. Así, a una suspensión de 0,5 g de sep-TBAS en 25 ml de agua bidestilada colocada en una vasija de teflón® se le añadieron 0,102 g de sílice amorfa (Cab-O-Sil) y 0,372 g de NaOH. Una vez homogeneizada la mezcla con agitación magnética se introdujo en su correspondiente camisa de acero y se puso en la estufa que permite que dicho reactor sea

volteado (60 r.p.m.) a 150°C (Li y col., 1994). Han sido ensayados tres tiempos de síntesis (1, 2 y 3 semanas) y en cada caso tras este tiempo el reactor se ha dejado enfriar para frenar la reacción. Los sólidos resultantes fueron filtrados con membranas Millipore (igual que en el método 1), siendo lavados repetidas veces con agua bidestilada y secándolos en estufa a 60°C. De esta manera, se han obtenido los productos que se han identificado como sep-TBAS-Si1, sep-TBAS-Si2 y sep-TBAS-Si3, que aluden al tratamiento durante 1, 2 y 3 semanas, respectivamente.

En una segunda etapa se usaron como “semillas” para crecer la zeolita ZSM-5 sobre los productos sep-TBAS-Si1, sep-TBAS-Si2 y sep-TBAS-Si3. Para ello, 0,535 g de cada uno de los precursores anteriores se mezclaron y se homogeneizaron de manera independiente con 0,783 g de bromuro de tetrabutilamonio (TBAB), 0,321 g de NaOH y 1,848 g de sílice amorfa (Cab-O-Sil) en 21,54 ml de agua bidestilada y se mantuvieron en estufa a 150°C (agitación 60 r.p.m.) durante 1 semana. Después, una vez enfriados los reactores, se filtraron y se secaron los sólidos resultantes, obteniéndose los sólidos que se han identificado como sep-TBAS-Si1-ZSM5, sep-TBAS-Si2-ZSM5 y sep-TBAS-Si3-ZSM5.

A efectos comparativos, también se ha preparado una zeolita ZSM-5 pura a partir de 0,783 g de TBAB, 0,321 g de NaOH y 1,848 g de sílice amorfa (Cab-O-Sil) en 21, 54 ml en las mismas condiciones de síntesis. Así mismo, también, se procedió a la síntesis de la zeolita en las mismas condiciones anteriores pero directamente en presencia de 0,5 g de sepiolita no modificada.

Método 3:

En este caso se intentó preparar la heteroestructura pero utilizando un procedimiento de síntesis que permite obtener la zeolita ZSM-5 con tamaño de partícula nanométrico, es decir, como “nanozeolita” (Persson y col., 1994). En concreto, el gel precursor utilizado tiene una composición de 9 TPAOH : 0,1 Na₂O : 25 SiO₂ : 480 H₂O : 100 EtOH, y el mismo, se ha combinado con 3 suspensiones de distinto contenido en sepiolita (tabla II. 9). Las mezclas de sepiolita y el gel precursor se introdujeron en un recipiente de PP que se mantuvo cerrado durante 16 horas con agitación magnética. Transcurrido este tiempo se trasvasó el producto a un reactor de acero con camisa de teflón prosiguiéndose la reacción en una estufa a 100°C durante 30 horas sin agitación. A continuación, en el caso de la zeolita pura, se recuperó por centrifugación (10200 r.p.m. durante 15 minutos) y en los casos de las heteroestructuras con

presencia de sepiolita, se filtraron sobre una membrana Millipore, como en los métodos 1 y 2. En ambos casos se lavaron los sólidos resultantes repetidas veces con agua bidestilada hasta pH < 10 para finalmente ser secados en la estufa a 60°C.

También se llevó a cabo la síntesis en las mismas condiciones experimentales pero en estufa con agitación mediante volteo (60 r.p.m.).

La eliminación del agente director de estructura, TPA⁺, se consiguió por calcinación a 600°C durante 5 horas con una rampa de calentamiento de 10°C/min con flujo de aire (100 ml/min).

Tabla II. 9. Contenido en sepiolita y cantidad de reactivos precursores del gel de zeolita ZSM-5 o MFI en las distintas mezclas preparadas para la obtención de heteroestructuras MFI/sepiolita por el método 3.

% sepiolita presente	Cantidad sepiolita (g)	TPAOH (g)	NaOH (g)	TEOS (g)	H ₂ O (ml)	Nomenclatura
1	0,093	9,76	0,009	5,583	9,26	nMFIsep1%
3	0,278	9,76	0,009	5,583	9,26	nMFIsep3%
5	0,464	9,76	0,009	5,583	9,26	nMFIsep5%
0	--	13,055	0,012	7,472	12,40	nMFI

II.2.3.d. Heteroestructuras HDL/sepiolita

La preparación de las heteroestructuras de hidróxidos dobles laminares (HDL)/sepiolita se han ensayado dos métodos que implicó, en ambos casos, la formación de un HDL en presencia de una suspensión de sepiolita por: a) formación directa del HDL por co-precipitación a pH básico a partir de los cloruros precursores y, b) reconstrucción de un HDL a partir del correspondiente óxido doble laminar (ODL) generado por tratamiento térmico a temperaturas controladas del HDL elegido.

II.2.3.d.1. Método de co-precipitación

Para la obtención de las heteroestructuras basadas en el HDL de Mg²⁺ y Al³⁺ de fórmula general [Mg₂Al(OH)₆]Cl·xH₂O con sepiolita se siguió el método de co-precipitación a pH constante del HDL (de Roy y col., 2006) en presencia de la arcilla, fijando la cantidad de sepiolita presente y variando la cantidad de reactivos que se utilizan en la generación del HDL (tabla II.10).

El método general implica la preparación de una disolución A que contiene la cantidad considerada de los iones Mg^{2+} y Al^{3+} en 500 ml de agua bidestilada. Por otro lado se prepara una suspensión acuosa B al 1% en sepiolita. Ambas son tratadas bajo una corriente de N_2 para eliminar los gases disueltos, especialmente CO_2 . A continuación se produce la adición lenta de la disolución A sobre la suspensión B mediante una bomba peristáltica (velocidad 2 ml/min) manteniendo la suspensión B bajo agitación magnética constante y a un pH de $9,0 \pm 0,1$ mediante la adición controlada de NaOH 1M utilizando un dispensador automático (Dosimat 765 con una unidad de intercambio 806 de METROHM) controlado por un pHmetro (781 pH/Ion Meter Metrohm), según el esquema en la figura II.10. Cuando se ha incorporado toda la disolución A al sistema se mantiene bajo burbujeo de N_2 y agitación durante otras 4 horas para asegurar un envejecimiento del gel formado que permita el crecimiento de los cristales de HDL sobre la sepiolita. Tras este período de tiempo el sólido se recupera mediante centrifugación (3600 rpm durante 15 minutos) y se lava varias veces con agua bidestilada. El sólido es posteriormente sometido a un tratamiento térmico controlado con un calentamiento en rampa de $26^\circ C/h$ hasta alcanzar $150^\circ C$, temperatura a la que se mantiene el sistema durante 3 horas más (flujo de aire de 100 L/min) para lograr su secado y la consolidación de la heteroestructura formada.

Tabla II. 10. Composición y cantidades de reactivos para la síntesis de las heteroestructuras HDL(Mg,Al)/sepiolita utilizando el método de co-precipitación.

Muestra	Proporción HDL/sepiolita	Cantidad sepiolita en 100 ml (g)	Cantidad de $AlCl_3 \cdot 6H_2O$ (g)	Cantidad de $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ (g)
HDL-MgAl/sep011	0,1:1	1	0,113	0,191
HDL-MgAl/sep021	0,2:1	1	0,227	0,382
HDL-MgAl/sep031	0,3:1	1	0,340	0,573
HDL-MgAl/sep041	0,4:1	1	0,453	0,763
HDL-MgAl/sep051	0,5:1	1	0,567	0,954
HDL-MgAl/sep11	1:1	1	1,133	1,907
HDL-MgAl*	1:0	0	1,133	1,907

* Co-precipitación del HDL sobre agua bidestilada en lugar de la suspensión de sepiolita



Figura II. 10. Equipo experimental utilizado para la preparación de heteroestructuras HDL/sepiolita por el método de coprecipitación que utiliza un dispensador automático Dosimat 765 con una unidad de intercambio 806 utilizado.

También se han preparado heteroestructuras basadas en el HDL de Zn^{2+} y Al^{3+} de fórmula general $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ asociado a sepiolita utilizando este mismo método de coprecipitación. En este caso, el método de síntesis aplicado a la preparación de las heteroestructuras del HDL (Mg, Al) se realizó mediante co-precipitación a $55 \pm 0,5^\circ\text{C}$ (Miyata, 1975), en vez de a temperatura ambiente, a fin de evitar la formación del ZnO y obtener el HDL más puro. En la tabla II.11 se muestran las cantidades de reactivos precursores del HDL utilizadas para formar los materiales HDL (Zn,Al)/sepiolita en distintas proporciones.

Tabla II. 11. Composición y cantidades de reactivos para la síntesis de las heteroestructuras HDL(Zn,Al)/sepiolita utilizando el método de coprecipitación.

Muestra	Proporción HDL/sepiolita	Cantidad de sepiolita en 100 ml (g)	Cantidad de $\text{AlCl}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (g)	Cantidad de ZnCl_2 (g)
HDL-ZnAl/sep011	0,1:1	1	0,082	0,092
HDL-ZnAl/sep031	0,3:1	1	0,245	0,277
HDL-ZnAl/sep051	0,5:1	1	0,409	0,462
HDL-ZnAl/sep11	1:1	1	0,818	0,923
HDL-ZnAl*	1:0	0	0,818	0,923

* Formación del HDL por co-precipitación en agua bidestilada en lugar de la suspensión de sepiolita

La preparación de los HDL de MgAl y ZnAl puros se realizó mediante la co-precipitación de los mismos en agua bidestilada en lugar de la suspensión de sepiolita. En las tablas II.10 y II.11,

se muestran las cantidades de reactivos utilizados para formar los HDL de MgAl y ZnAl, respectivamente.

II.2.3.d.2. Método de reconstrucción

Para preparar las heteroestructuras por este método, primeramente es necesario sintetizar el HDL mediante el método de co-precipitación descrito anteriormente (§ II.2.3.d.1). A continuación, el HDL se calcinó a 380°C durante 3 horas en aire (velocidad de calentamiento 10°C/min, flujo de aire de 100l/h) ya que en estas condiciones el tratamiento térmico genera los óxidos mixtos de M^{2+} y M^{3+} (óxidos dobles laminares, ODL) a partir de los cuales es posible regenerar el HDL de origen por adición de una disolución acuosa que contenga un anión compensador o pH básico (Miyata, 1980; Sato y col., 1987). La preparación de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita se ha ensayado la reconstrucción del HDL de MgAl en presencia de una suspensión al 1% en sepiolita en agua bidestilada (pH 8,15). En concreto se ha ensayado la reconstrucción de la heteroestructura HDL-MgAl/sep de proporción 0,5:1, para lo que se empleó 0,25 g del HDL MgAl calcinado (es decir el ODL de MgAl) que se incorporó a 50 ml de la suspensión al 1% de sepiolita y mantenido bajo agitación durante 2 días. El sólido se recuperó por filtración sobre membranas de Millipore de 0,45 μm y fué secado al aire durante una noche.

II.2.4. Preparación de probetas: ensayos de heteroestructuras como cargas en el reforzamiento de resinas tipo epoxi

Algunas de los materiales preparados, en concreto las heteroestructuras de sílice/sepiolita y sílice/montmorillonita-sepiolita, han sido ensayados para su uso como carga en la resina epoxi D.E.R.TM 332 (Fig. II.11). Para preparar los compuestos se ha utilizado un procedimiento de dispersión de la carga ya optimizado en el Grupo de Trabajo (Memoria Master Materiales Avanzados y Nanotecnología presentada por Elia Ruiz Pachón, 2009). Este método conllevó la homogenización por dispersión de 3 g del material correspondiente y 60 g de la resina D.E.R.TM 332 en 500 ml de etanol bajo irradiación con US según el protocolo descrito anteriormente para la dispersión de organosepiolitas en isopropanol (§ II.2.2.). Una vez homogenizada la mezcla, se eliminó el etanol en un rotavapor procurando que en los primeros instantes de evaporación la temperatura se mantuviese entorno a 40°C para producir mediante evaporación suave la eliminación sólo del disolvente sin que conlleve pérdidas de los otros componentes presentes por calentamiento brusco y arrastre otros compuestos por efecto del vacío aplicado. En los últimos 5-10 minutos del proceso de evaporación la temperatura del baño se subió a 60°C para facilitar al

máximo la evaporación del disolvente residual, obteniéndose al final una mezcla viscosa que contiene la resina y la carga, presumiblemente en un sistema bien homogeneizado. A continuación, distintas cantidades de este compuesto “madre” se mezclaron con una cantidad variable de resina pura para la obtención de probetas de masa total de 20 g en resina con distinta cantidad en carga a las que se incorporaron 6,74 g del agente de curado Jeffamine® D-230® (Fig. II.11), de modo que se mantuviese una relación de 0,337 g de agente de curado por cada gramo de resina utilizada (tabla II.12). Las mezclas se homogenizaron mediante agitación magnética durante 10 minutos, procurando que la agitación fuese lenta de tal forma que se evitase la formación de burbujas de aire que podrían alterar considerablemente las propiedades mecánicas de las probetas resultantes. Al cabo de unos 10 minutos, y una vez homogeneizadas estas mezclas, se introducen en un molde de aluminio pulido (Fig. II.12A y B) diseñado para que se obtenga probetas de dimensiones 4x10x80 mm que cumplen la norma ASTM (Fig. II.12C) y que previamente se recubrieron con grasa de vacío para facilitar el desmolde de las mismas.

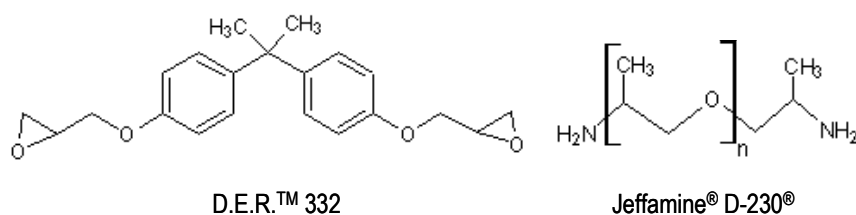


Figura II. 11. Estructura de la resina epoxi D.E.R.™ 332 y del agente de curado Jeffamine® D-230® utilizados en la preparación de los materiales compuestos que emplean algunas de las heteroestructuras preparadas como cargas.

Tabla II. 12. Composiciones de las distintas probetas preparadas para las distintas concentraciones en carga.

% de la heteroestructura	Mezcla	Cantidad
en la resina total	material-resina (g)	resina pura (g)
5	20	0
2	8	12
1	4	16
0,5	2	18
0,2	0,8	19,2

Una vez rellenados los moldes con las diferentes mezclas, se llevó a cabo el proceso de curado en condiciones estándar, que consisten en primer lugar en mantener el molde en una estufa a 60°C durante 16 horas y posteriormente aumentar la temperatura hasta 120°C (Jeffamine® Amines as Curing Agents for epoxy resins in Composites, Technical Bulletin, Huntsman Corporation). Tras 2 horas más de tratamiento a esta última temperatura se retiró el molde de la estufa y se dejó enfriar a temperatura ambiente.

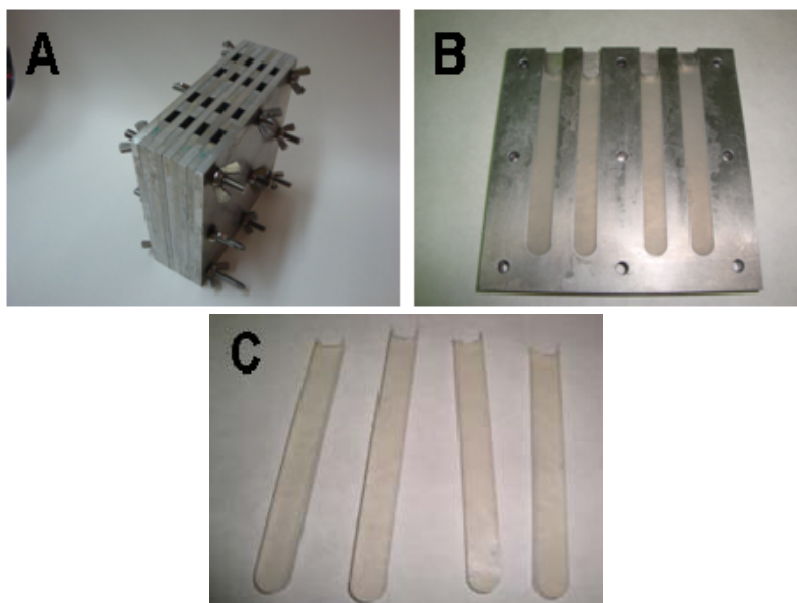


Figura II. 12. Aspecto de A) Molde de aluminio pulido para la preparación simultanea de 16 probetas de material compuesto, B) Plancha de aluminio para el desmolde con las probetas conformadas y C) probetas de dimensiones 4x10x80 mm una vez aisladas del molde.

II.2.5. Adsorción de compuestos orgánicos en algunas heteroestructuras

II.2.5.a. Propiedades de estabilidad frente al tensioactivo CTAB

Se ha comprobado la estabilidad química de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita tratando de separar el HDL de la sepiolita teniendo en cuenta la alta afinidad de ésta por ciertos tensioactivos como el CTAB. Así, por ejemplo, un experimento típico implica la suspensión de 0,130 g de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1 en 10 ml de agua bidestilada al que se le añaden 0,017 g del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) (3 veces la CEC del HDL presente) manteniendo el sistema bajo agitación magnética constante durante 2 días a 50°C. Después, el sólido se recupera por filtración a través de una membrana Millipore (0,45 μ m de tamaño de

poro). Finalmente, el producto se lava repetidas veces con agua bidestilada y se deja secar en estufa a 60 °C durante una noche.

II.2.5.b. Adsorción de colorantes

Se ha probado la capacidad de adsorción de colorantes aniónicos y catiónicos en el caso de las heteroestructuras HDL/sepiolita basadas en el HDL de MgAl y de colorantes catiónicos en el caso de las heteroestructuras nanozeolita ZSM-5/sepiolita. Para ello, se han utilizado disoluciones del colorante aniónico Rojo Congo y del colorante catiónico Azul de Metileno (Fig. II.13). En el caso de la adsorción del primero, 50 mg del sólido HDL/sepiolita se pusieron en contacto durante 1 día y bajo agitación magnética constante con 50 ml de una disolución de 350 ppm en Rojo Congo. En el caso del colorante Azul de Metileno, 30 mg del sólido heteroestructurado se pusieron en contacto durante 30 minutos, también bajo agitación magnética constante, con 250 ml de una disolución de 18,6 ppm en Azul de Metileno. En ambos casos, las muestras se recuperan mediante filtración en una membrana Millipore (0,45 µm de tamaño de poro) lavándose varias veces con agua bidestilada.

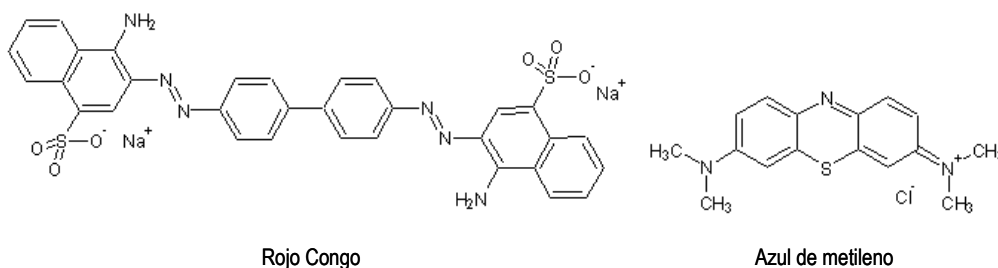


Figura II.13. Fórmulas químicas de los colorantes Rojo Congo y Azul de Metileno.

II.2.6. Generación de nuevas heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita a partir de heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita

Para la obtención de las heteroestructuras óxidos mixtos de Zn y Al con sepiolita ha sido necesario el tratamiento térmico de las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita a 600°C durante 3 horas (velocidad de calentamiento de 10°C/min, flujo de aire 100 l/h).

II.3. Técnicas de caracterización

II.3.1. Técnicas de caracterización composicional, textural y morfológica

Difracción de Rayos X (DRX)

Los difractogramas de rayos X se han obtenido en muestras preparadas como agregados desorientados en polvo utilizando un equipo de la marca BRUKER modelo D8-ADVANCE. Se ha empleado la radiación K_{α} del cobre siendo la tensión y corriente de la fuente de 40 kV y 30 mA, respectivamente. Los difractogramas se han registrado con una velocidad de goniómetro de 2°/min entre 2 y 70 grados (2θ).

Espectroscopía de infrarrojo por transformada de Fourier (FTIR)

Los espectros de absorción en el infrarrojo se han obtenido indistintamente en dos equipos, uno de la marca NICOLET modelo 20SXC y otro de la marca BRUKER modelo ISS 66V-S, ambos operando mediante la técnica de transformada de Fourier. Los espectros se han obtenido en muestras del material a analizar mezcladas con KBr al 2% y conformadas como pastillas bajo presión (10 Ton). Los espectros se han registrado entre 4000 y 400 cm^{-1} .

Análisis térmico diferencial y termogravimétrico (ATD/TG)

Los análisis térmico diferencial y termogravimétrico se han obtenido utilizando un equipo de la marca SEIKO modelo SSC/5200 que realiza de forma simultánea el análisis termogravimétrico (TG), su derivada (DTG) y el análisis térmico diferencial (ATD) en función de la temperatura. Los análisis térmicos se han realizado calentando 10-20 mg de muestra desde temperatura ambiente hasta 1000°C, a una velocidad de calentamiento de 5 ó 10 °C/min. y trabajando en atmósfera de aire estático o bajo flujo de N_2 (100 ml/min) dependiendo del estudio.

Superficie específica y porosidad

La determinación de la superficie específica de algunos de los materiales preparados se ha realizado mediante la técnica de un punto por análisis de la adsorción de nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido (77 K) a partir de una mezcla al 10% de N_2 en helio, utilizando un equipo de la marca MICROMERITICS modelo FLOWSORB II 2300. La composición de esta mezcla de gases se ha elegido por pertenecer al intervalo de presión relativa correspondiente a la zona lineal del análisis de resultados de adsorción de nitrógeno mediante el método BET,

admitido como estándar para medida de áreas superficiales específicas. En este estudio, las muestras se desgasificaron previamente 30 minutos a 150°C.

Para estudiar la superficie específica y la distribución y tamaño de poros de las muestras es preciso obtener las isothermas completas de adsorción-desorción y para ello se ha usado indistintamente un equipo COULTER modelo OMNISORP 100 o un equipo MICROMERITICS modelo ASAP 2010, utilizando en ambos casos como gas de medida nitrógeno a la temperatura del nitrógeno líquido. Las muestras, antes de ser analizadas, fueron pretratadas en el sistema de vacío del propio equipo, para limpiar su superficie, y después se desgasificaron a 150°C. De la isoterma de adsorción se deduce el valor de la superficie específica mediante el método BET (Brunauer y col., 1938), mientras que el área superficial (S_{ext}) y el volumen de microporos (V_{mic}) se calcula aplicando el método *t-plot* (Lippens y de Boer, 1965). El volumen de micro- y mesoporos se ha obtenido a partir del gas adsorbido a presiones parciales $P/P_0 = 0.96$, en la parte de desorción. La distribución de tamaño de los mesoporos se ha analizado a partir de los datos de la isoterma en la parte de adsorción, aplicando Barret-Joyner-Hallenda (BJH) (Barrett y col., 1951) que utiliza la ecuación de Kelvin (Gregg y Sing, 1982a y 1982b), con la ecuación Harkins-Jura para obtener el espesor estadístico en la capa adsorbida de los materiales estudiados. La distribución de microporos mediante el método Horvath-Kawazoe, usando en este caso el equipo MICROMERITICS modelo ASAP 2010. En algunas muestras también se ha obtenido la distribución del tamaño de microporos a partir del método MP, usando el espesor de la capa determinado por la ecuación Harkins-Jura (Harkins y Jura, 1944; de Boer y col., 1966; Rouquerol et al., 1999).

Análisis químico elemental

-Microanálisis químico CHN: La cantidad de compuesto orgánico presente en algunos de los materiales se ha determinado mediante microanálisis químico elemental del contenido en C, H y N, éste último según el caso, usando un analizador elemental LECO modelo CHNS-932 o un equipo PERKIN-ELMER 2400. La determinación de los porcentajes de los elementos a analizar en las muestras se ha realizado por pesada de 1-2 mg de la muestra sólida seca y molida, la cual se ha depositado en un crisol de aluminio que es introducido en un horno a 950°C, analizándose automáticamente los gases de combustión. El contenido en C, H y N se ha obtenido por comparación con las curvas patrón establecidas antes de cada serie de medidas, utilizando acetanilida de muy alto grado de pureza como muestra estándar para el calibrado.

-Análisis químico mediante Espectrometría de Emisión de Plasma Inductivamente Acoplada (ICPS): Mediante esta técnica han sido analizados los contenidos en Si, Al y Mg presentes en las heteroestructuras del tipo HDL-MgAl/sepiolita. Fueron realizados por los laboratorios “Activation Laboratories Ltd.” localizados en Ancaster, Ontario, Canadá.

Resonancia magnética nuclear de alta resolución en sólidos (RMN)

Los espectros de RMN de ^{13}C han sido obtenidos empleando un equipo BRUKER modelo AVANCE-400 en el que se hace girar la muestra en torno al ángulo mágico ($54^\circ 44'$) a 10 MHz, usando 100,62 MHz como frecuencia de resonancia para el ^{13}C , aplicando un pulso de $\pi/2$ durante $3,5 \mu\text{s}$ y se recogen 800 acumulaciones con un tiempo de espera de 5 s entre acumulaciones sucesivas.

Los espectros de RMN de ^{29}Si han sido obtenidos empleando el mismo equipo y velocidad de giro de la muestra (10 KHz) pero aplicando 79,49 MHz como frecuencia de resonancia para el ^{29}Si , un pulso de $\pi/2$ durante $5 \mu\text{s}$ y recogiendo entre 1200 y 2000 acumulaciones con un tiempo de espera de 5 s entre acumulaciones sucesivas.

Para ambos núcleos se ha usado como señal de referencia estándar el tetrametilsilano (TMS) usando como patrón la señal de los átomos de carbono de los grupos metilo o el silicio para los núcleos ^{13}C y ^{29}Si , respectivamente.

Microscopía electrónica de barrido (MEB)

La observación de algunas de las muestras mediante MEB se ha realizado con un equipo ZEISS modelo DSM-960 trabajando a 15 kV. Este equipo tiene acoplado un sistema de microanálisis por dispersión de energía de Rayos X (EDX) que ha permitido realizar el análisis semicuantitativo de algunas de ellas. La preparación de las muestras se ha realizado adhiriendo partículas de las mismas sobre una cinta adhesiva de cobre o grafito y recubriéndolas con una película de oro (*sputtering*), utilizando un equipo de la marca POLARON modelo SC-7620, para hacerlas conductoras. Para el microanálisis por energía dispersiva de Rayos X (EDS) se ha utilizado un equipo Link Isis de Oxford y las muestras se han sombreado con carbón mediante un evaporador de alto vacío.

En algunos casos las muestras han sido visualizadas en un equipo FE-SEM de la marca FEI modelo NOVA NANOSEM 230. Este equipo permite trabajar a diferentes voltajes y con diferentes detectores para la visualización directa de muestras no conductoras, así como en alto

vacío o bajo vacío con presión variable (desde 10 a 100 Pa). Generalmente se ha utilizado un detector llamado vCD que permite modificar el voltaje de los electrones que llegan a la muestra, lo que reduce la carga sobre la misma. Este equipo también tiene acoplado un sistema de microanálisis por dispersión de energía de Rayos X de la marca EDAX modelo Ametek que ha permitido realizar el análisis semicuantitativo de algunas de ellas. La preparación de las muestras se ha realizado adhiriendo partículas de las mismas sobre una cinta adhesiva de carbón y han sido visualizadas directamente sin necesidad de ser recubiertas con oro.

Microscopía electrónica de transmisión (MET)

Algunas de las muestras han sido visualizadas mediante microscopía electrónica de transmisión en un microscopio STEM marca LEO-910 que trabaja a 80 kV. Las muestras fueron dispersadas directamente sobre una rejilla de cobre de 200 mesh cubierta de carbono a partir de una suspensión acuosa diluida de las mismas.

En el caso de los composites preparados para la evaluación de las heteroestructuras sílice/sepiolita como cargas en resina epoxi ha sido necesaria la utilización de un Ultramicrotomo marca LEICA EM UC6 para cortar láminas con 70 nm de espesor a una velocidad de 1 mm/s con una cuchilla de diamante marca DIATOME con un ángulo de 45° y una anchura de cuchilla de 3,0 mm. Esta láminas han sido depositadas directamente sobre rejillas de cobre con las mismas características.

Evaluación de propiedades mecánicas

Para el estudio de las propiedades elásticas de los materiales compuestos de resina epoxi con las heteroestructuras sílice/sepiolita como cargas se han usado las probetas conformadas según lo descrito en el apartado § II.2.4. El estudio se ha realizado utilizando un equipo de ensayos mecánicos universales de la marca INSTRON, modelo 3345 acoplado a una celda de carga de 5000 N operando en modo de flexión (Fig. II.14). Los ensayos se han efectuado a una velocidad de carga constante de 10 mm/min y una separación entre apoyos de 65 mm, siendo determinado el módulo de flexión por cuadruplicado a diferentes concentraciones y tipos de carga reforzante. Para el cálculo del módulo de elasticidad se ha procedido a determinar la pendiente de la región lineal en la representación del “esfuerzo de tensión *vs* deformación”.



Figura II.14. Máquina universal de ensayos mecánicos INSTRON 3345.

CAPÍTULO III.
HETEROESTRUCTURAS
SÍLICE/SEPIOLITA

III. HETEROESTRUCTURAS SÍLICE/SEPIOLITA

Como una nueva alternativa al desarrollo de materiales nanocompuestos (*nanocomposites*) polímero-arcilla el Grupo de Trabajo desarrolló un nuevo procedimiento de preparación de nanocomposites en los que el polímero era de naturaleza inorgánica, ya que se generaba en procesos de policondensación de alcóxidos de silicio (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006). Basados en estos procedimientos ha sido previamente descrita la preparación de heteroestructuras porosas de sílice basadas en esmectitas y vermiculitas por polimerización de una fuente de sílice (ej., tetraetoxisilano, TEOS; tetrametoxisilano, TMOS) en presencia de la arcilla intercambiada con cationes alquilamonio de cadena larga (p.ej. cetiltrimetilamonio) que facilitan el proceso de inserción del alcóxido y su posterior deslaminación, creando una red polimérica silícica que mantiene exfoliadas a las láminas del silicato (Letaïef y col., 2006). Los materiales resultantes son susceptibles de ser funcionalizados con grupos orgánicos por tratamiento posterior con organosilanos (Ruiz-Hitzky y Fripiat, 1976; Van Meerbeek y Ruiz-Hitzky, 1979). Esta característica resulta especialmente interesante ya que permitiría preparar una gran variedad de nuevos materiales funcionales. Por otro lado, se ha descrito ya, que cuando se emplean arcillas de morfología fibrosa como la sepiolita, el uso de un alcóxido de titanio, sólo o mezclado con TMOS, origina nanopartículas de TiO_2 anatasa u óxidos mixtos de silicio y titanio, sobre la superficie del silicato (Aranda y col., 2008). En el caso de la sepiolita, al tratarse de un silicato microfibroso, no pueden ocurrir procesos de deslaminación (a diferencia de lo que ocurre con las esmectitas y vermiculitas) y los materiales resultantes muestran un recubrimiento extraordinariamente homogéneo y regular de nanopartículas de TiO_2 sobre la superficie de las microfibras. Este nuevo tipo de materiales nanoestructurados de naturaleza puramente inorgánica tiene gran interés potencial en procesos de adsorción, catálisis y fotocatalisis. Tomando como base estos estudios y otros más recientes en los que se ha logrado heteroestructuras derivadas de silicatos laminares y TiO_2 y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ (Manova y col., 2010) y, Al_2O_3 y $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ (Belver y col, 2010), aquí se plantea como objetivo el desarrollo de nuevos materiales heteroestructurados de naturaleza inorgánica en los que utilizando una aproximación similar se logra el ensamblaje de la arcilla microfibrosa sepiolita con nanopartículas de SiO_2 .

Entre otros, el potencial interés de estos materiales heteroestructurados radica en que están formados por fibras de sepiolita recubiertas de partículas de sílice que contienen grupos silanoles en la superficie pueden ser susceptibles de ser posteriormente funcionalizados con otros grupos

orgánicos lo que puede ser útil para distintas aplicaciones incluido su uso como carga de polímeros, catalizadores, adsorbentes específicos, etc.

En este capítulo se aborda la preparación y evaluación de algunas propiedades de nuevas heteroestructuras sílice/sepiolita en las que se genera de manera controlada nanopartículas de sílice sobre las fibras de la sepiolita utilizando las aproximaciones descritas anteriormente (Letaïef y col., 2006; Aranda y col., 2008; Manova y col., 2010; Belver y col., 2010) y según el esquema de la figura III.1. Se ha evaluado la influencia en la morfología y las características de dichas heteroestructuras finales mediante la variación de distintos parámetros, como pueden ser la proporción sílice:sepiolita presentes, la naturaleza del alcóxido de silicio precursor empleado o la organosepiolita de partida. Por último, se ha explorado el posible interés de este tipo de materiales como carga de polímeros, estudiándose la influencia de la variación del módulo de elasticidad del material compuesto resultante de su incorporación en una matriz polimérica de tipo epoxi.

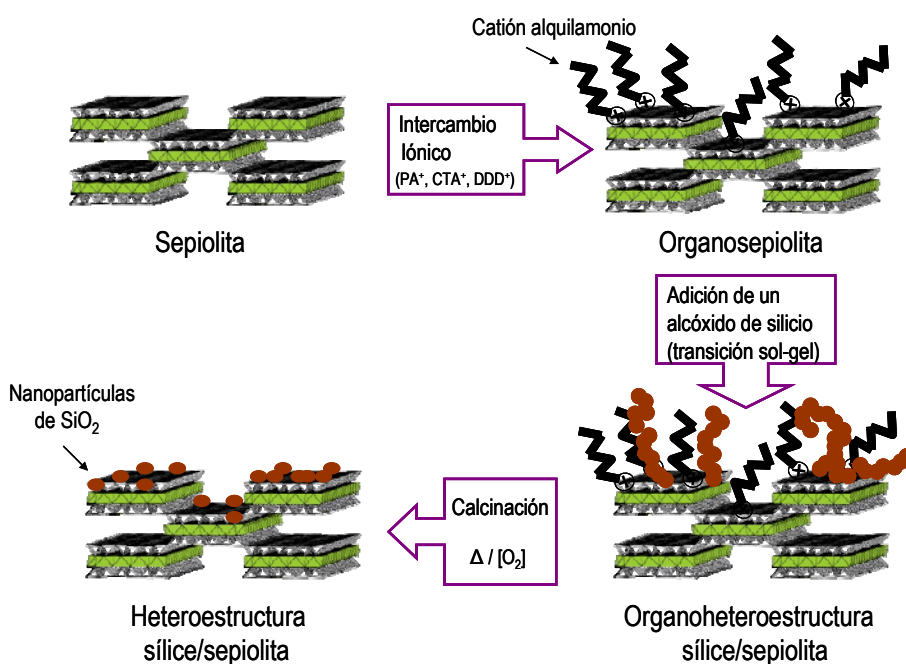


Figura III. 1. Representación esquemática de las etapas del procedimiento utilizado para preparar las heteroestructuras SiO_2 /sepiolita por reacción de una organosepiolita con un precursor de sílice (por ejemplo, TMOS, TEOS, TBOS) y la cantidad estequiométrica de agua para después de sufrir la transición sol-gel dar el precursor que por calcinación origina la formación de nanopartículas de SiO_2 .

III.1. PREPARACIÓN DE LAS ORGANOSEPIOLITAS DE PARTIDA

Para la preparación de los materiales nanoestructurados sílice/sepiolita, previamente ha sido necesaria la modificación de la sepiolita de partida con tensioactivos conteniendo diferentes tipos de cationes alquilamonio. Como ya es bien conocido, la sepiolita es capaz de intercambiar sus cationes de cambio, compensando la carga negativa superficial por cadenas largas de cationes alquilaminio, como por ejemplo especies CTA^+ (Álvarez y col., 1987). La formación de organosepiolita por tratamiento de sepiolita con los tensioactivos catiónicos transcurre fácilmente y éstos quedan asociados a la superficie del silicato simplemente por reacciones de intercambio iónico con soluciones salinas de alquilamonio (Álvarez y col., 1987).

En este estudio se han seleccionado tres iones alquilamonio que presentan distintas características: propilamonio (PA^+) de pequeño tamaño, cetiltrimetilamonio (CTA^+) con una cadena larga usado muy frecuentemente como agente tensioactivo y didodecildimetilamonio (DDDA^+) provisto de dos cadenas alquílicas largas. En este trabajo las organosepiolitas se han preparado según se describe en el apartado § II.2.2.a, y los derivados resultantes se han denominado SP, SC y SD, respectivamente, según el tipo de catión alquilamonio anteriormente citado. También se ha utilizado una organosepiolita comercial que incorpora cationes tetranyl® B-2MTH (cloruro de estearildimetilbencilamonio) que hemos denominado SB y que ha sido suministrada por la empresa Tolsa S.A.

Como la sepiolita no es un silicato laminar, la difracción de rayos X (DRX) no puede usarse para establecer la formación de las correspondientes organosepiolitas tal como ocurre con arcillas de tipo laminar (esmeclitas y vermiculitas). Por lo tanto, en este caso para confirmar la composición y formación de las distintas organosepiolitas se ha utilizado el análisis químico CHN y la espectroscopia de IR por transformada de Fourier (FTIR).

Mediante los valores del análisis químico CHN de las organosepiolitas que se encuentran en la tabla III.1 se conoce la presencia y el contenido en catión orgánico (mmoles/100g) presente en cada organosepiolita preparada. Como se puede observar en dicha tabla se obtienen valores entre 30-40 mmoles/100g en los casos de los cationes CTA^+ , tetranyl® B-2MTH y DDDA^+ , siendo mayor el contenido en organocaciones cuanto mayor es el catión orgánico incorporado. En este sentido es destacable que para el caso del catión PA^+ , la organosepiolita obtenida es una muestra heterogénea detectándose zonas con valores cercanos a 7 mmoles y zonas cercanas a 31 mmoles por 100g de sepiolita. Este fenómeno podría tentativamente estar relacionado con el

pequeño tamaño de las especies moleculares propilamonio, que en determinadas circunstancias podrían acceder a los túneles estructurales del silicato. Sin embargo, el hecho de que la superficie específica no disminuya significativamente indica que no se ha producido taponamiento de los túneles debido al acceso de las especies PA^+ .

Tabla III. 1. Contenido en catión orgánico (mmoles/100 g) deducido de los valores del análisis químico CHN y superficie específica de la sepiolita de partida y de las organosepiolitas preparadas antes y después de ser calcinadas (500°C, 5h, flujo de aire).

Muestra	%C	%H	%N	mmoles catión /100g sepiolita	S_{BET} (m ² /g)
Sepiolita Pangel S9	0,13	1,77	0,00	--	344
Sepiolita Pangel S9 calcinada	0,10	0,70	0,04	--	141
Sep-PA (SP)	0,39/1,20	1,92/1,95	0,16/0,28	7/31	348
Sep-PAC (calcinada)	0,20	0,77	0,09	--	124
Sep-CTA (SC)	7,04	2,51	0,32	34	88
Sep-CTAC (calcinada)	1,70	1,29	0,25	--	175
Sep-DDDA (SD)	12,84	3,05	0,67	43	46
Sep-DDDAC (calcinada)	2,21	1,20	0,28	--	155
Sep modificada industrial (SB)	8,77	2,60	0,47	38	64
Sep modificada industrial calcinada	1,85	1,28	0,24	--	161

En la figura III.2 se muestran los espectros IR de las sepiolitas con distintas modificaciones, así como la sepiolita de partida. La comparación de los espectros de las organosepiolitas con el de la sepiolita de partida muestra como aquellas presentan nuevas bandas que pueden ser fácilmente adscritas a vibraciones características a los distintos cationes alquilamonio (grupos CTA^+ , $DDDA^+$ o PA^+ , o el tetranyl® B-2MTH). Así, son fácilmente identificables bandas entre 2930 y 2855 cm^{-1} , y 1472 cm^{-1} asignadas a vibraciones de tensión ν_{CH} y a vibraciones de deformación δ_{CH_2} , respectivamente, de las cadenas alquílicas presentes en los cationes orgánicos. Otras bandas que aparecen en los espectros corresponden a las vibraciones de tensión de los grupos OH pertenecientes a la sepiolita y a las moléculas de agua adsorbidas (3700-3200 cm^{-1}). En estos estudios la banda correspondiente a la vibración de tensión del enlace O-H del grupo Si-OH no se observa debido a que la obtención de los espectros se ha

realizado con pastillas de KBr matriz que por sí misma es capaz de perturbar la señal del silanol de la sepiolita (Ahlrichs y col., 1975). La banda a 3681 cm^{-1} se asocia a las vibraciones de tensión O-H del grupo Mg-OH, mientras que la banda a 3433 cm^{-1} corresponde a la vibración de tensión de los grupos OH del agua zeolítica. La banda a 1630 cm^{-1} corresponde a las vibraciones de deformación $\delta_{\text{H}_2\text{O}}$ de las moléculas de agua. Entre 1400 y 400 cm^{-1} se observan las bandas características a los enlaces Si-O de la capa tetraédrica y a las vibraciones de tensión del enlace Mg-O de la capa octaédrica. La banda a 1211 cm^{-1} es característica de minerales con inversión de la capa tetraédrica y es atribuida al enlace Si-O-Si, mientras que las bandas que aparecen a 1082 y 1073 cm^{-1} corresponden a vibraciones de tensión ν_{SiO} del esqueleto silícico. Las bandas a 1024 y 460 cm^{-1} son asignadas a las vibraciones en el mismo plano del enlace Si-O-Si, mientras que las bandas a 800 y 650 cm^{-1} corresponden a las vibraciones de deformación de especies Mg-OH. La banda a 440 cm^{-1} corresponde a especies Si-O-Mg (enlaces entre la capa tetraédrica y octaédrica) (Perraki y col., 2008).

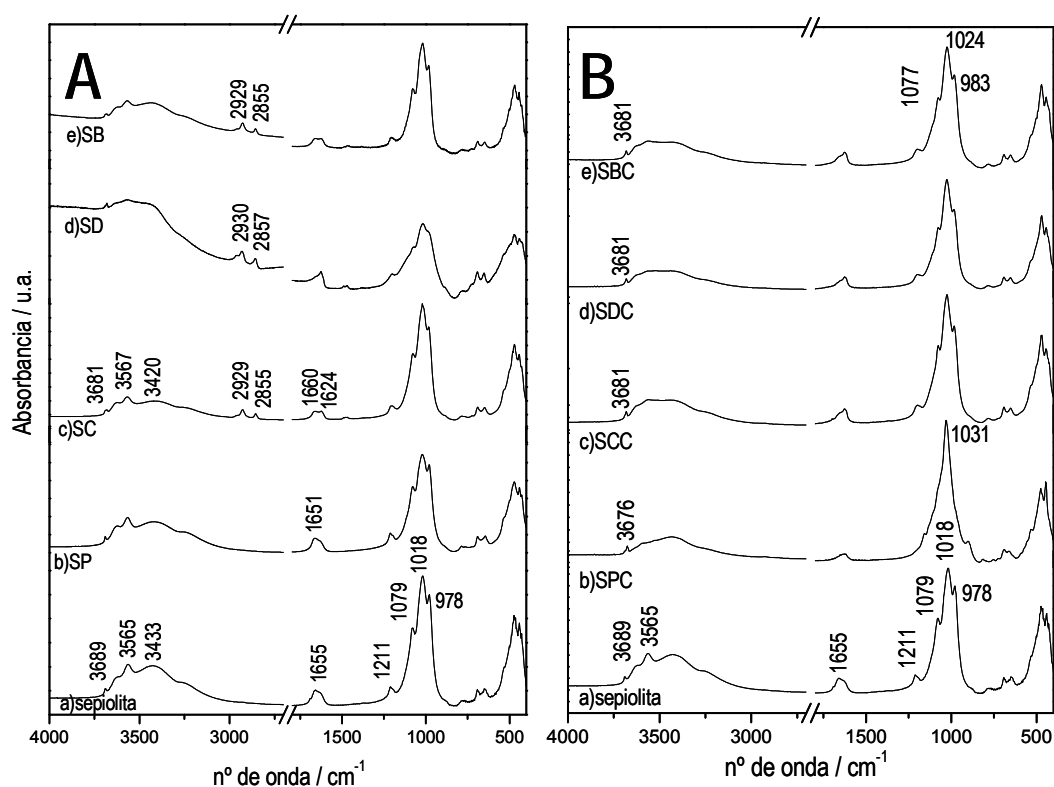


Figura III. 2. Espectros IR en KBr: A) de la sepiolita de partida a) y de las organosepiolitas, sepiolita-PA (SP) (b), sepiolita-CTA (SC) (c), sepiolita-DDDA (SD) (d) y comercial, SB (e); B) las mismas muestras que en A) después de ser calcinadas a 500 °C , 5 horas en flujo de aire.

Para conocer la estabilidad y el comportamiento térmico en aire de las organosepiolitas preparadas se han analizado las curvas de la evolución de la masa con la temperatura (curvas TG) de las mismas (Fig. III.3). Se pueden distinguir tres zonas bien definidas de pérdidas de masa: la primera de ellas a $T < 300^\circ\text{C}$ correspondiente a la pérdida del agua adsorbida en la superficie de las organosepiolitas y el agua zeolítica que como se puede apreciar en la figura mencionada, es menor que en la sepiolita de partida. En el caso de la organosepiolita SP, se aprecia un perfil y pérdidas de masa parecidas, pudiendo ser debido a la escasa modificación sufrida por la sepiolita por el catión alquilamonio PA^+ , observándose en estos casos también una pérdida más rápida de la masa. En una segunda zona entre 300 y 700°C asociada a la pérdida de las moléculas de agua de dentro de los túneles estructurales y de la materia orgánica presente, en el caso de la sepiolita de partida y la organosepiolita SP ocurre más lentamente debido a la nula o poca existencia de materia orgánica, mientras que en el resto de las organosepiolitas se observa una pérdida gradual de masa a medida que aumenta la temperatura. Existe una zona por encima de 700°C donde ocurre la deshidroxilación interna de la sepiolita para transformarse en proto-enstatita ($\sim 830^\circ\text{C}$). Se aprecia que existe una pérdida de masa total menor en la sepiolita de partida y en la organosepiolita SP, mientras que en el resto de las organosepiolitas se observa que cuanto más complejo es el catión alquilamonio empleado en su modificación mayor pérdida de masa ocurre, siendo por tanto mayor en la organosepiolita SD, después en la SB y por último en la SC.

A partir de las curvas TG, se deduce que es necesario calentar las muestras por encima de 450 - 500°C para eliminar toda la materia orgánica presente. Pero, a dicha temperatura empieza a ocurrir el colapso de la sepiolita (Serna y col., 1975) por lo que hay que utilizar condiciones de temperatura es la que se evite dicho colapso y se reduzca al mínimo el contenido en carbón de la muestra sin que llegue a ocurrir un cambio estructural significativo en la sepiolita. Teniendo en cuenta estudios previos sobre la eliminación de compuestos orgánicos, por ejemplo, en zeolitas o materiales del tipo MCM parece razonable que por encima de 500°C pueda ser suficiente para eliminar la materia orgánica. Así mismo, en los tratamientos para la formación de heteroestructuras sílice/montmorillonita (Letaïef y col., 2006) o las TiO_2 - y $\text{TiO}_2\text{-SiO}_2$ /sepiolita (Aranda y col., 2008) parece ser que el tratamiento térmico a 500°C durante 4-6 horas en atmósfera de aire permite eliminar toda la materia orgánica presente en la estructura del silicato. Así, éstas han sido las condiciones adoptadas para el tratamiento térmico en la preparación de las heteroestructuras SiO_2 /sepiolita de estos estudios.

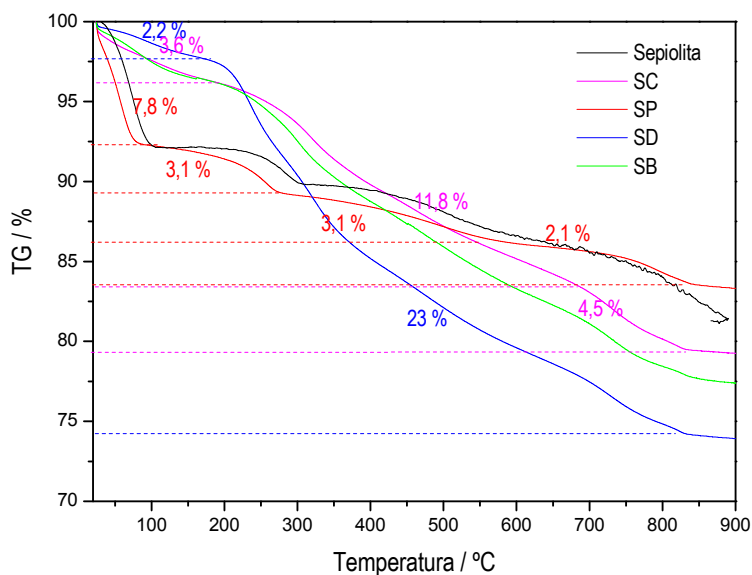


Figura III. 3. Curvas de ATD y TG en aire dinámico (100ml/min) de la sepiolita de partida y las diferentes organosepiolitas preparadas.

Como podemos observar en la tabla II.1, y como es razonable al producirse la calcinación de las muestras para formar las heteroestructuras, el contenido en carbón de éstas disminuye si bien, en algunos casos se observa todavía un contenido en carbón en torno al 1-2%. Este resultado debe de ser tenido en cuenta para algunas aplicaciones ya que la presencia de carbono puede influir en ciertas propiedades del material.

La comparación de las áreas superficiales BET (S_{BET}) en las organosepiolitas con respecto a las de la sepiolita de partida muestra valores menores para las primeras, siendo claramente próximo en el caso de la organosepiolita SP. Este resultado que también concuerda lo ya mencionado anteriormente en las curvas TG, sugiere que el recubrimiento superficial de la sepiolita de partida por los cationes alquilamonio PA^+ es muy deficiente, siendo el contenido en orgánico relativamente pequeño, de ahí la proximidad a comportamiento con la sepiolita de partida. En el resto de las organosepiolita, se observa una disminución en la superficie específica respecto a la sepiolita de partida, atribuida al taponamiento de la entrada a los túneles estructurales del silicato y por ello, la superficie accesible de las moléculas de N_2 empleado en la medida es menor. A mayor cantidad de organocaciones incorporados por 100 g de sólido es menor la superficie específica de la muestra. Por otro lado, las muestras calcinadas muestran valores de la superficie específica mayores debido a que la eliminación del compuesto orgánico vuelve a dejar más accesible la superficie y puede en algunos casos ser incluso mayor que para la sepiolita calcinada. Este mayor valor puede estar relacionado con la presencia de restos de

material carbonoso, que, como se ha visto en los datos de análisis CHN se forma como residuo de los cationes alquilamonio inicialmente presentes.

III.2. PREPARACIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE LAS HETEROESTRUCTURAS SÍLICE/SEPIOLITA

A partir de la organosepiolita modificada con CTA⁺ (SC) se ha explorado la viabilidad de la formación de materiales nanoestructurados SiO₂/sepiolita mediante incorporación de TMOS, siguiendo el procedimiento señalado en la parte experimental (§ II.2.3.a). De entre todas las muestras preparadas se ha elegido la organosepiolita modificada con el organocación CTA⁺ para la mayor parte de los estudios de evaluación de los parámetros de síntesis para optimizar la preparación de las heteroestructuras sílice/sepiolita debido a que es frecuente utilizar como modelo de organoarcillas, las modificadas con este organocación. Como por ejemplo, en heteroestructuras descritas por Pinnavaia (Galarneau y col., 1995) y estudios previos sobre heteroestructuras TiO₂ y TiO₂-SiO₂/sepiolita (Aranda y col., 2008). El alcóxido de silicio utilizado para la formación de las nanopartículas de SiO₂ ha sido TMOS, ya que este es uno de los precursores de sílice más estudiado y ha sido en trabajos similares considerado un buen modelo (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006). Por último y basado también en la conveniencia de proporciones anteriormente ensayadas con éxito, se ha elegido una relación teórica sílice:sepiolita 2:1.

El proceso de preparación se esquematiza en la figura III.1 y consiste en preparar primero una suspensión de la organosepiolita SC en isopropanol, la cual se dispersa con un emisor de ultrasonidos (US) para una mejor homogeneización. A continuación se añade la cantidad de TMOS necesaria para formar 2 g de SiO₂ por cada gramo de sepiolita. Es importante dejar que el TMOS difunda y se incorpore en la región organofílica de la organosepiolita tal y como ocurría en la formación de las heteroestructuras SiO₂/montmorillonita previamente descritas (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006). Una vez homogeneizado el sistema se adiciona la cantidad estequiométrica de agua para producir lenta y controladamente la reacción de hidrólisis y policondensación del alcóxido hasta que se produce un proceso de gelificación de forma espontánea. El gel formado se seca en estufa para eliminar los restos de disolvente y se considera como la organo-heteroestructura precursora. La eliminación de la materia orgánica por tratamiento térmico dará lugar a la heteroestructura sílice/sepiolita. Dicho tratamiento térmico,

como ya se ha mencionado anteriormente se efectúa a la temperatura de 500°C durante 5 horas, para la eliminación casi completa de la materia orgánica garantizando el mantenimiento de la estructura de la sepiolita. El proceso por el que la sílice se mantiene unida a la sepiolita se relaciona con la presencia de grupos silanoles (Si-OH) (Ahlich y col., 1975; Ruiz-Hitzky, 2001) en la superficie de esta última que pueden reaccionar con las moléculas del alcóxido como ocurre con las reacciones con organoclorosilanos (Ruiz-Hitzky y Fripiat, 1976; Van Meerbeek y Ruiz-Hitzky, 1979; Ruiz-Hitzky y Van Meerbeek, 2006; Gómez-Avilés y col., 2007) favoreciendo el anclaje de las nanopartículas del óxido formadas en la superficie de las fibras.

En la figura III.4 podemos observar las imágenes de MEB y MET de la organo-heteroestructura y de la heteroestructura final. Mediante la MEB se observa que la organo-heteroestructura presenta las fibras de la sepiolita recubiertas de partículas que en algunos casos llegan a producir su cementación (Fig. III.4A). La heteroestructura (Fig. III.4B), sin embargo, presenta una mejor definición de las nanopartículas de SiO₂ que forman una cobertura casi completa de la superficie de la sepiolita. Tal vez el tratamiento térmico favorece la condensación de la sílice generada en el proceso sol-gel y además puede hacer que esta se ancle al silicato mediante enlaces Si-O-Si, contribuyendo así a la estabilidad de la heteroestructura final. Para visualizar mejor esto en las figuras III.4C y D se muestran las imágenes de MET de la heteroestructura final SC-TM21C a dos diferentes aumentos. En ellas se puede observar como las fibras de sepiolita se encuentran recubiertas por nanopartículas de SiO₂. En determinadas zonas se observan, además aglomeraciones de dichas nanopartículas. Estas observaciones apuntan a que en una primera etapa se forma una sílice poco condensada sobre las fibras de sepiolita que durante el tratamiento térmico se condensan hasta formar nanopartículas de SiO₂ que quedan ensambladas a las fibras de sepiolita posiblemente por condensación con los silanoles superficiales de ésta. En algunos casos, las fibras se cementan a través de aglomerados de sílice debido a que puede haber un posible exceso de precursor (TMOS) lo que genera un exceso de SiO₂ respecto al necesario para producir sólo el recubrimiento homogéneo de las fibras. En cualquier caso el procedimiento ha mostrado ser eficaz para la preparación de heteroestructuras SiO₂/sepiolita.

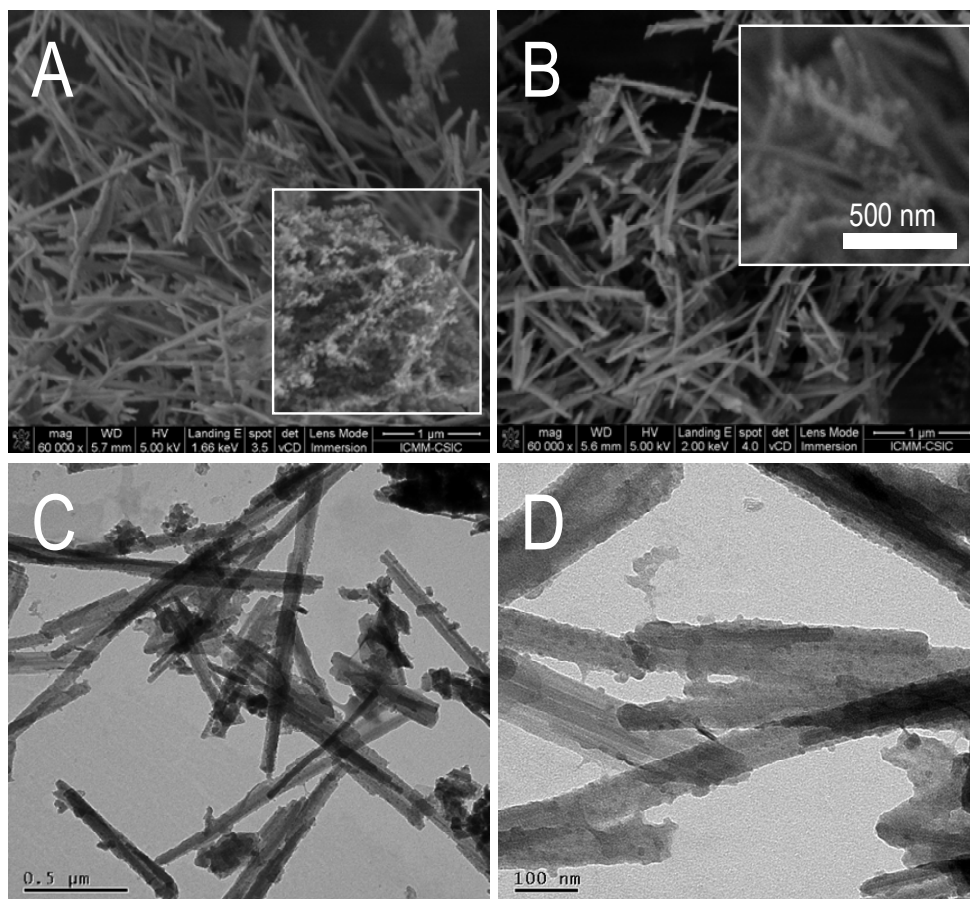


Figura III. 4. Imágenes de MEB: A) organo-heteroestructura preparada a partir de sepiolita-CTA con TMOS en relación SiO_2 :sepiolita 2:1, SC-TM21 y B) heteroestructura obtenida a partir de la anterior calcinada a 500°C durante 5 horas, SC-TM21C; e imágenes MET a dos diferentes aumentos de la heteroestructura SC-TM21C.

En la tabla III.2, se recogen los valores obtenidos del análisis químico CHN y la superficie específica de la organo-heteroestructura obtenida a partir de SC y TMOS, que denominaremos SC-TM21 y de ésta una vez calcinada, para obtener la heteroestructura sílice/sepiolita SC-TM21C. Se puede comprobar que al formarse la organo-heteroestructura, disminuye el contenido en C, H y N con respecto a la organosepiolita SC de partida debido al efecto de dilución al aumentar la cantidad de materia total en el compuesto final. Tras la calcinación, se comprueba que aunque baja el contenido en carbono, debido a la eliminación de la materia orgánica (CTA^+ , restos de disolvente y grupos metoxi no hidrolizados). Sin embargo, queda aún aproximadamente 0,5% de C y de hecho, la heteroestructura final es de color grisáceo. Esto apunta a que en el proceso de calcinación en aire en las condiciones elegidas se origina un residuo carbonoso que no es totalmente eliminado, tal vez porque quede atrapado en poros localizados entre la superficie de las fibras de sepiolita y las nanopartículas de SiO_2 formadas.

Tabla III. 2. Valores del análisis químico CHN y superficie específica de la organo-heteroestructura y de la heteroestructura preparada a partir de la organosepiolita SC y TMOS en proporción sílice:sepiolita 2:1.

Muestras	%C	%H	%N	S_{BET} (m ² /g)
SC-TM21	2,76	1,81	0,18	124
SC-TM21C	0,54	1,32	0,09	340

Comparando los difractogramas de DRX (Fig. III.5) de la sepiolita de partida, de la organo-heteroestructura SC-TM21 y de la heteroestructura SC-TM21C, se comprueba que hay un desplazamiento del pico característico de la reflexión (110) que aparece aproximadamente a 1,17 nm en la sepiolita de partida a 1,21 nm en la organo-heteroestructura. Esto indica que se ha producido una inserción al menos parcial del gel formado, indicando una expansión de la red de sepiolita de una forma similar a lo descrito para materiales poliacrilonitrilo/sepiolita (Fernández-Saavedra y col., 2004, 2009). Así mismo, se aprecia una disminución de intensidad de los picos que en algunos casos dejan de ser visibles debido al efecto de dilución de la sepiolita (aproximadamente un tercio del material total) en la sílice producida, la cual presenta un patrón claramente amorfo que enmascara las reflexiones de la sepiolita en la zona entre 15 y 35° en 2 θ . Por último, debe señalarse que las condiciones de calcinación empleadas para obtener la heteroestructura final no llegan a producir el colapso estructural de la sepiolita, ya que la reflexión (110) es claramente observable con la misma intensidad que en la organo-heteroestructura a 1,17 nm, tal y como aparece en la sepiolita pura, confirmando la presencia de nanopartículas de SiO₂ al menos en la entrada de los microporos definidos por los túneles estructurales (Ruiz-Hitzky, 2001).

Mediante espectroscopía IR se observa que no existe diferencia apreciable entre el espectro de la sepiolita pura y la organo-heteroestructura SC-TM21 preparada a partir de la organosepiolita SC y TMOS (Fig. III.5). Sin embargo, comparando los espectros de la organo-heteroestructura SC-TM21 y de la heteroestructura SC-TM21C final, se observa que se modifican fuertemente las bandas asociadas a las vibraciones de tensión O-H y las bandas de las vibraciones de deformación del agua debido a la eliminación de gran parte del agua tras el proceso de calcinación para obtener la heteroestructura. Las tres bandas típicas de las vibraciones de tensión (Si-O) y deformación Si-O-Si de la sepiolita a 1079, 1018 y 978 cm⁻¹ (Perraki y col., 2008) una vez realizado el tratamiento térmico, aparecen como una sola banda

centrada a 1089 cm^{-1} con varios hombros a 1196 y 1041 cm^{-1} que indica cambios en el material al modificarse la sepiolita con la sílice (Moenke, 1974).

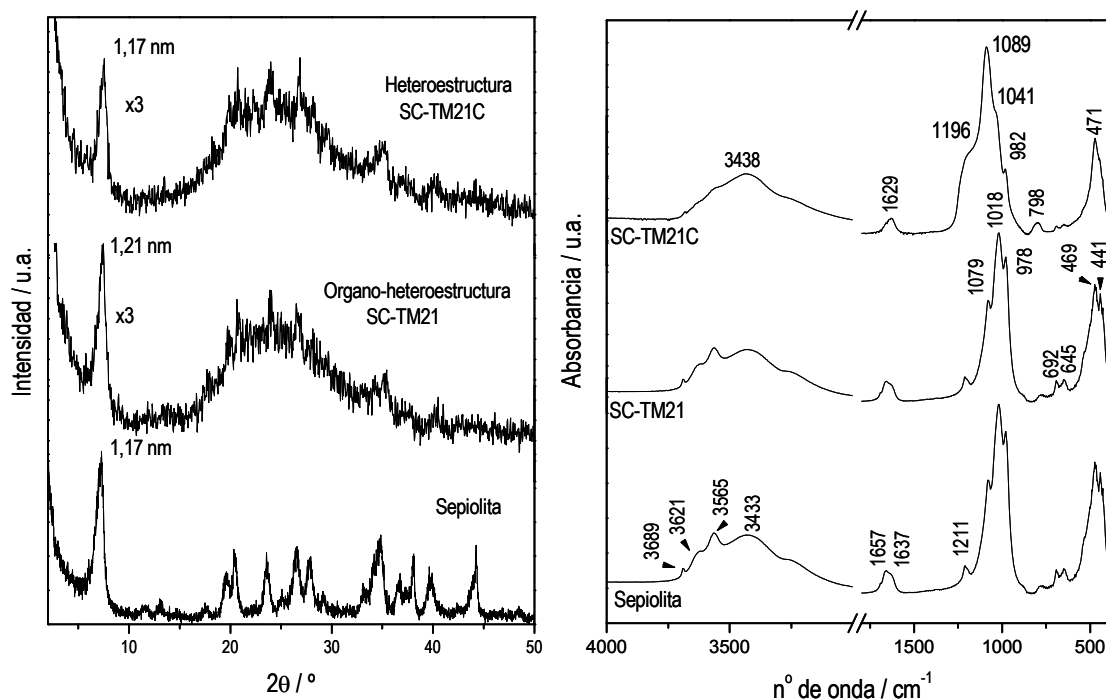


Figura III. 5. Difractogramas de RX y espectros de IR en KBr, de la sepiolita de partida, de la organo-heteroestructura preparada a partir de sepiolita-CTA con TMOS en relación SiO_2 :sepiolita 2:1, SC-TM21 y de la heteroestructura final después de ser calcinada la organo-heteroestructura, SC-TM21C.

En la figura III.6 se muestran los espectros de ^{29}Si RMN MAS con polarización cruzada en la sepiolita de partida, la organo-heteroestructura SC-TM21 y la heteroestructura SC-TM21C final tras el tratamiento térmico (500°C , 5 horas en aire) obtenidos al objeto de conocer el grado de condensación del precursor de sílice, en este caso, el TMOS. Como éste posee cuatro grupos hidrolizables en los espectros de ^{29}Si -RMN resultante se deben esperar picos a desplazamientos químicos entre -70 y -95 ppm correspondientes a señales de tipo Q^0 , Q^1 y Q^2 , y entre -95 y -120 ppm correspondientes a señales de tipo Q^3 y Q^4 . Estas señales Q^n corresponden a átomos de silicio que están enlazados a través de cuatro átomos de oxígeno. Así, el valor de n puede ser desde 0 a 4, estando asociado a átomos de silicio que están unidos mediante puentes siloxano (Si-O-Si) a otros átomos de silicio. Así, por tanto, una señal Q^3 corresponde a átomos de silicio unidos mediante puentes siloxano a tres átomos de silicio, y el cuarto enlace, por ejemplo, a un átomo de hidrógeno para formar un grupo silanol. La reacción de hidrólisis para formar una sílice anhidra transcurrirá con la transformación de señales desde Q^0 hasta Q^4 . En nuestro caso concreto, en la sepiolita de partida se observan las cuatro señales características asociadas a una señal Q^2 a $-85,7\text{ ppm}$ correspondiente a los silanoles (Si-OH) superficiales de la misma

(Sanz, 1990), y tres señales Q^3 atribuibles al enlace Si-O-Mg con distintos entornos de los bloques estructurales. Las tres señales aparecen a -92,4 ppm, asignada a los Si ubicados cerca de los “bordes”, a -95 ppm, a los Si en los centros de cada bloque y a -98,6 ppm a los Si ubicados en los “bordes” de los bloques estructurales (Barron y Frost, 1985). Cuando la organosepiolita SC se trata con el TMOS para obtener la organo-heteroestructura SC-TM21 se ven las mismas señales asociadas a la sepiolita pero ligeramente desplazadas hacia valores menos negativos (menor campo) sobre una línea de base mala que parece envolver una señal poco definida hacia -100 ppm, pudiéndose correlacionar con los Si tipo Q^3 resultantes de la policondensación del TMOS. Cuando esta organo-heteroestructura se trata térmicamente para obtener la heteroestructura final SC-TM21C se observa que los picos de la sepiolita siguen apareciendo y que además se desarrolla una nueva señal Q^3 (hombro) a -97,2 ppm que puede asignarse a la formación de un nuevo enlace Si-O por la condensación de los silanoles superficiales de la sepiolita con la red de sílice anhidra formada. También se observa con mayor intensidad la señal a -101,7 ppm que anteriormente en la organo-heteroestructura era poco definida y que se atribuye a una señal Q^3 de la sílice formada. Igualmente se desarrolla una señal a -110,4 ppm que se asocia a una señal Q^4 de los átomos de silicio de dicha sílice (Brinker y Scherer, 1990).

Por último debe señalarse que la superficie específica de la heteroestructura SC-TM21C aumenta con respecto a la que posee la organo-heteroestructura SC-TM21 precursora (Tabla III.2). Esta observación puede explicarse teniendo en cuenta que la formación de nanopartículas de sílice que recubren las fibras de sepiolita contribuyen a aumentar la superficie específica del material en comparación con el recubrimiento más homogéneo y compactación de las fibras que se origina en la organo-heteroestructura precursora, como también apuntaba la microscopía electrónica de transmisión (MET).

Una vez se ha comprobado la viabilidad de la preparación de heteroestructuras sílice/sepiolita se ha buscado optimizar la preparación estudiando la influencia de diversas variables de síntesis como son la proporción TMOS/sepiolita, el precursor de sílice y el catión alquilamonio empleado en la preparación de la organosepiolita.

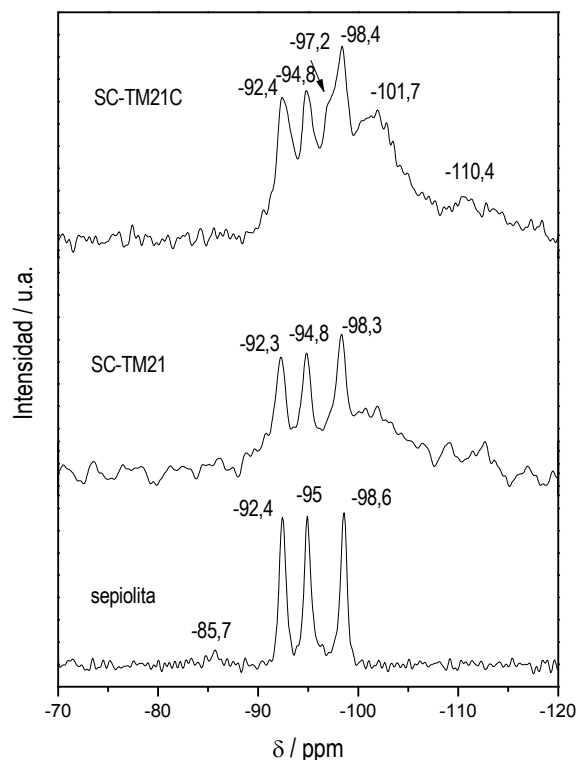


Figura III. 6. Espectros de RMN de ^{29}Si con polarización cruzada de la sepiolita de partida, de la organo-heteroestructura preparada a partir de sepiolita-CTA con TMOS en relación SiO_2 :sepiolita 2:1, SC-TM21 y de la heteroestructura SC-TM21C tras calcinar la organo-heteroestructura a 500°C , 5 horas en flujo de aire.

III.2.1. Efecto de la variación en la proporción TMOS/sepiolita

En primer lugar, se ha estudiado la influencia de la cantidad de precursor de sílice (TMOS) con respecto a la cantidad de organosepiolita utilizada sobre las características del material final. Como ya se ha mencionado en la parte experimental (§ II.2.3.a) la cantidad de precursor de sílice añadida se ha calculado teniendo en cuenta la cantidad necesaria para formar SiO_2 en una determinada proporción con respecto a sepiolita. Por lo tanto hay que tener en cuenta la masa del precursor y efectuar el cálculo suponiendo su completa condensación para dar SiO_2 y también que la sepiolita es añadida como una organosepiolita, en este caso modificada con cationes CTA^+ (SC). En este estudio, el material preparado con la relación 2:1 se ha comparado con las heteroestructuras generadas a partir de SC y TMOS en proporciones que permitan formar las relaciones SiO_2 :sepiolita: 1:1, 3:1 y 6:1. Las heteroestructuras resultantes se han denominado SC-TM11C, SC-TM31C y SC-TM61C, respectivamente.

En la figura III.7 se muestran las imágenes obtenidas mediante microscopía MEB de las organo-heteroestructuras precursoras y de las heteroestructuras resultantes después de calcinar estos materiales preparados con las diferentes relaciones sílice:sepiolita a 500°C durante 5

horas en aire. Se comprueba que en el caso tanto de la organo-heteroestructura SC-TM11 como de la heteroestructura SC-TM11C final (Fig. III.8A) las fibras muestran la presencia de nanopartículas de sílice pero no están totalmente recubiertas como ocurría en el caso de la relación 2:1 (Fig. III.7B o Fig. III.4A y B). A partir de concentraciones superiores (relaciones 3:1 y 6:1: Fig. III.7C y D, respectivamente) además de fibras de sepiolita con nanopartículas aparecen zonas de agregados de nanopartículas esféricas de sílices. En el caso de la heteroestructura SC-TM61C, la presencia de una gran cantidad de nanopartículas de SiO_2 hace que en algunas zonas no sean visibles fibras de sepiolita.

La MET permite establecer con mayor detalle las características de las heteroestructuras formadas y el efecto de la concentración relativa de TMOS:sepiolita utilizada en la preparación de las mismas. Así las imágenes de las heteroestructuras finales que se muestran en la figura III.8 confirman la escasa presencia de nanopartículas de sílice en la heteroestructura SC-TM11C incluso con zonas exentas de dichas nanopartículas (detalle en Fig. III.8A). Al aumentar la cantidad de nanopartículas se comprueba como las fibras se van recubriendo casi por completo (Fig. III.8B y C) pudiéndose llegar a que esta mayor cantidad de sílice haga que las fibras se agreguen como se observa en el material SCTM31C preparado con la relación 3:1. Finalmente, la visualización de la muestra SC-TM61C (Fig. III.8D) muestra como en realidad en este material las fibras de sepiolita sirven de soporte de nanopartículas de SiO_2 que crecen y se aglomeran de forma fractal sobre las mismas.

El microanálisis químico CHN muestra que en todas las heteroestructuras obtenidas el contenido en carbono (Tabla III.3) es pequeño, si bien, el color de las muestras no es totalmente blanco. De hecho, un tono ligeramente grisáceo que se observa, varía en función de la cantidad de alcóxido de silicio presente en la organo-heteroestructura precursora y es más clara en las heteroestructuras obtenidas con proporciones 3:1 y 6:1 (SC-TM31C y SC-TM61C, respectivamente), que en las heteroestructuras preparadas con proporciones 2:1 y 1:1 (SC-TM21C y SC-TM11C, respectivamente). Este efecto se puede asociar a los restos de materia orgánica presente después del tratamiento térmico que viene asociado al catión alquilamonio de la organosepiolita SC presente en el material, ya que cuanto mayor es la presencia de precursor (alcóxido) menor es la cantidad de organosepiolita SC total presente en él y por lo tanto menores los restos de materia orgánica residual.

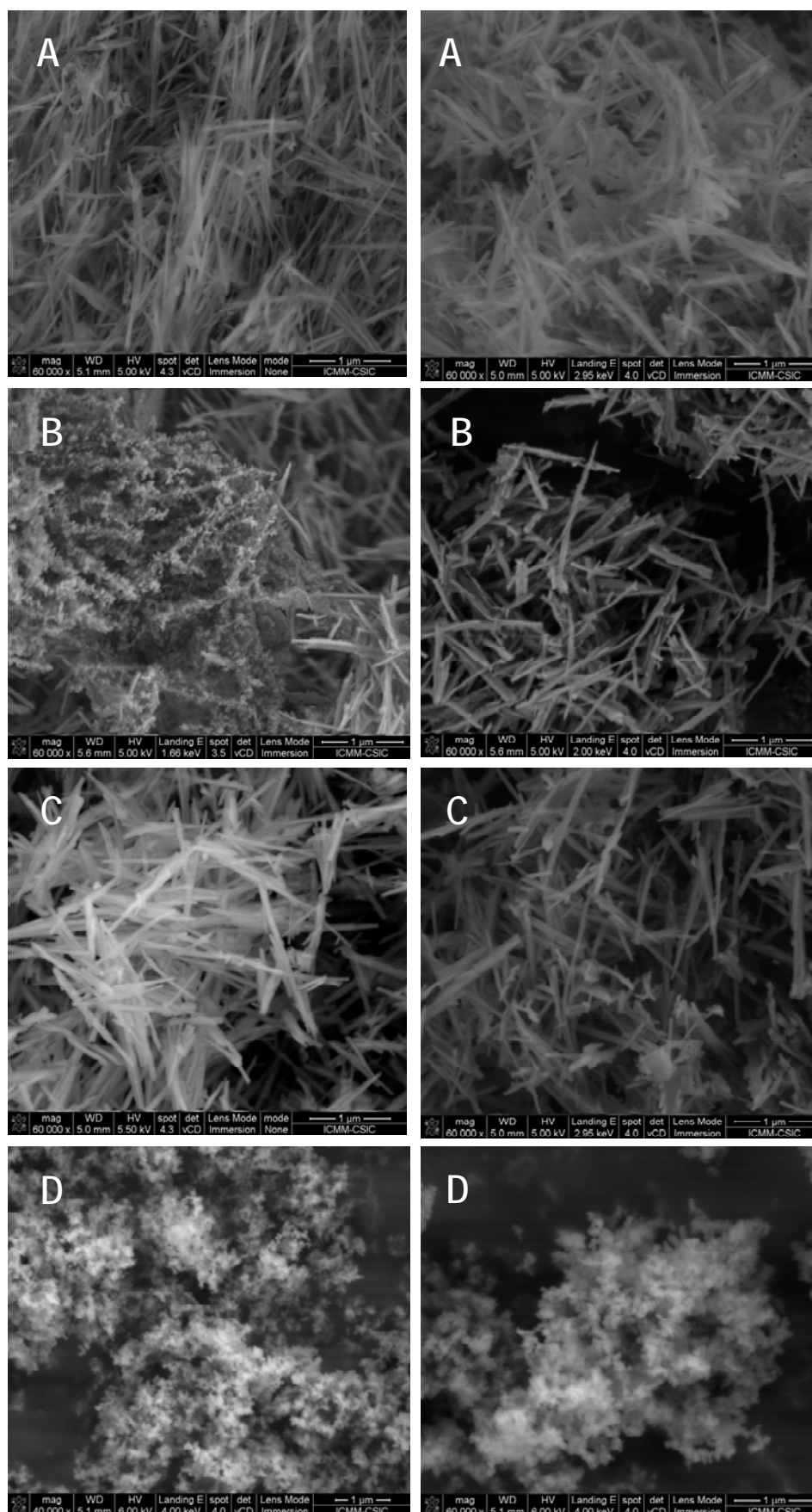


Figura III. 7. Imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras (columna de la izquierda) y de las heteroestructuras finales (columna de la derecha) preparadas a partir de SC y TMOS necesarias para llegar a las relaciones SiO_2 :sepiolita: A) 1:1; B) 2:1; C) 3:1 y D) 6:1.

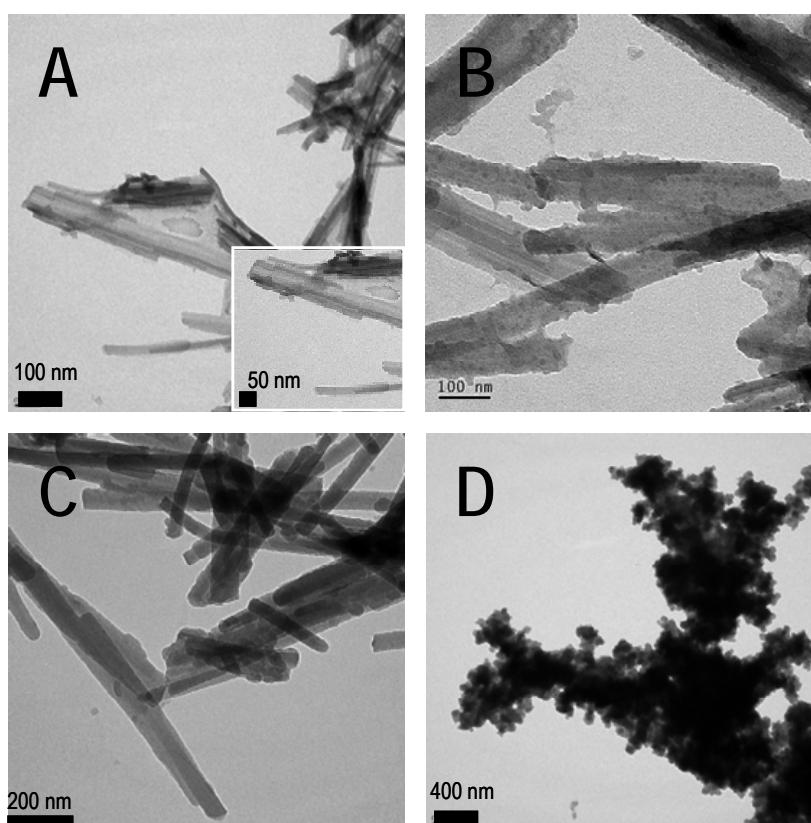


Figura III. 8. Imágenes de MET de las heteroestructuras preparadas a partir de SC y TMOS necesarias para llegar a las relaciones SiO_2 :sepiolita ensayadas, A) SC-TM11C, B) SC-TM21C, C) SC-TM31C y D) SC-TM61C.

Tabla III. 3. Valores del análisis químico CHN y superficie específica BET (S_{BET}) de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras preparadas a partir de SC y TMOS para lograr diferentes relaciones sílice:sepiolita.

Proporción SiO_2 :sepiolita	Muestra	%C	%H	%N	S_{BET} (m^2/g)
1:1	SC-TM11	6,35	2,25	0,39	130
	SC-TM11C	0,73	1,44	0,12	307
2:1	SC-TM21	2,76	1,81	0,18	124
	SC-TM21C	0,54	1,32	0,09	340
3:1	SC-TM31	3,91	1,83	0,17	176
	SC-TM31C	0,23	1,36	0,05	310
6:1	SC-TM61	2,33	1,48	0,07	168
	SC-TM61C	0,06	1,11	0,00	249

Los difractogramas de RX (Fig. III.9) corroboran que al ir aumentando la cantidad de TMOS va aumentando la presencia de sílice amorfa en las heteroestructuras atribuido al aumento de intensidad de la banda ancha (difusión) que aparece en la zona de 15-30° en 2θ . Si se compara su intensidad relativa con el pico de difracción característico de la sepiolita (110) está de acuerdo con la presencia de una mayor cantidad de nanopartículas de sílice amorfa en el material como se veía por microscopía.

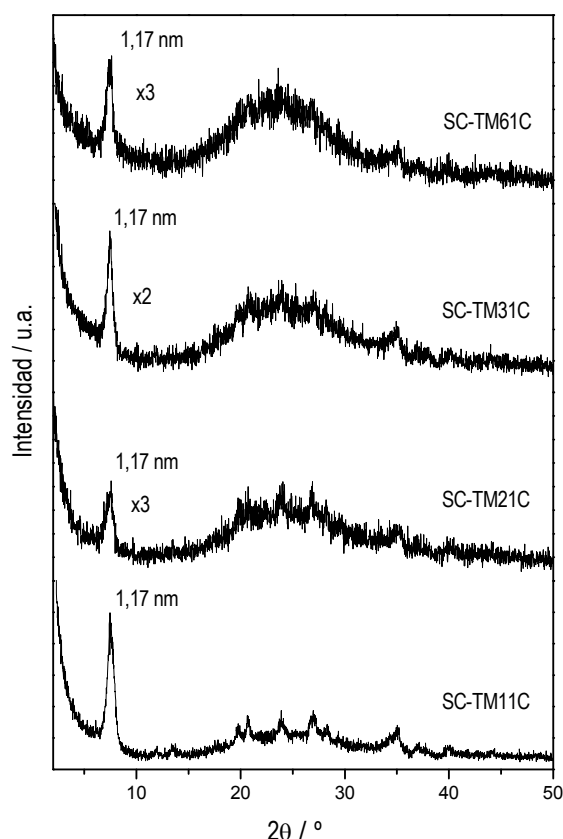


Figura III. 9. Difractogramas de RX de las heteroestructuras finales preparadas a partir de SC y TMOS necesarias para llegar a las relaciones SiO_2 :sepiolita ensayadas.

En los espectros IR de las heteroestructuras (Fig. III.10) se observa como las bandas de vibración Si-O características de los silicatos que aparecen entre 1400 y 600 cm^{-1} varían de una heteroestructura a otras. Las tres bandas típicas de las vibraciones de tensión Si-O y deformación Si-O-Si de la sepiolita a 1079, 1018 y 978 cm^{-1} (Perraki y col., 2008) cambian su forma cuando aumenta la cantidad de sílice presente en la heteroestructura hasta tener el aspecto de una sola banda con un máximo a 1089 cm^{-1} y un hombro a 1196 cm^{-1} de perfil muy similar al que tiene en una sílice pura (Moenke, 1974). Esto es consecuencia de la mayor contribución de las bandas a 1082 y 1196 cm^{-1} asociadas a las nanopartículas de SiO_2 presentes

en las heteroestructuras. También podemos observar como a medida que aumenta la cantidad de nanopartículas de sílice dejan de ser visibles las bandas asociadas a las vibraciones de tensión O-H de los $(\text{Mg})_3\text{OH}$ estructurales de la sepiolita que aparecen hacia 3690 cm^{-1} . Las bandas asociadas a las vibraciones de deformación del agua de coordinación (δ_{HOH}) a 1657 cm^{-1} , así como otras bandas relacionadas con la sepiolita, como son las bandas de las vibraciones de tensión y deformación de los grupos OH del agua (ν_{OH} y δ_{OH}) a 3438 y 1629 cm^{-1} van disminuyendo de intensidad al ir aumentando la cantidad de nanopartículas de sílice y ser por tanto mayoritarias en la heteroestructura. La comparación del aspecto de SC-TM61C y la sílice generada sin soporte inorgánico se parecen mucho, sugiriendo una naturaleza del material bastante similar.

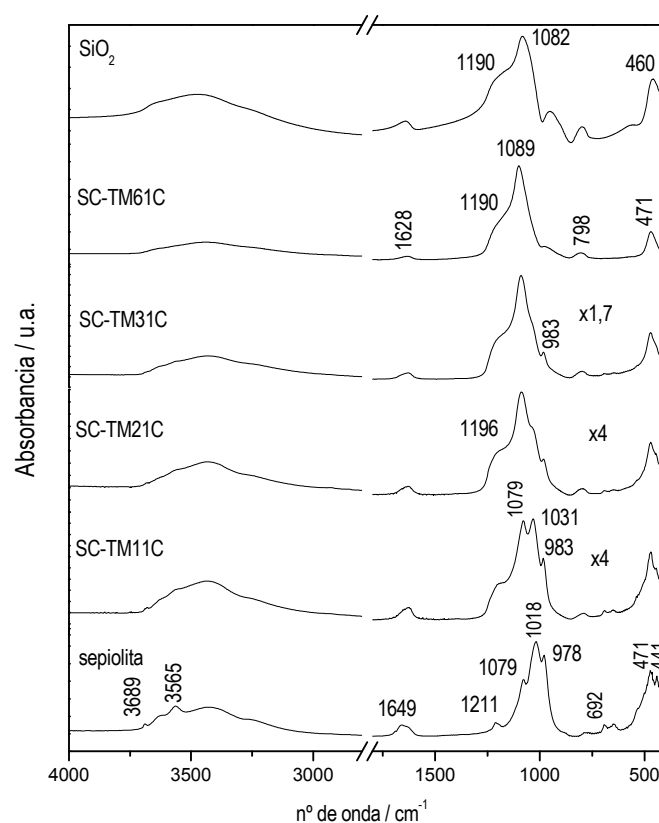


Figura III. 10. Espectros de IR en KBr de las heteroestructuras preparadas a partir de la organosepiolita SC y TMOS con diferentes relaciones SiO_2 :sepiolita, junto con el de la sepiolita pura y una sílice generada a partir de TMOS.

En la tabla III.3 se recogen los valores de superficie específica de las organo-heteroestructuras y las heteroestructuras finales preparadas a partir de SC y TMOS con diferentes relaciones sílice:sepiolita. Los valores de superficie específica de las organo-heteroestructuras están todos entre $130\text{-}180\text{ m}^2/\text{g}$, siendo por tanto menores que el de la sepiolita de partida, si bien mayores que para la organosepiolita SC. Este aumento de superficie

debe de estar relacionado con la presencia de sílice sobre las fibras de sepiolita lo que contribuye al aumento de la superficie externa. Las heteroestructuras finales muestran todas ellas valores de superficie específica mayores que las organo-heteroestructuras debido probablemente a que al eliminarse el organocación asociado a la sepiolita y definirse las nanopartículas de sílice sobre las fibras del silicato determina una superficie mucho más limpia y accesible al N_2 . Esta observación coincide con lo descrito en heteroestructuras TiO_2 /sepiolita y TiO_2 - SiO_2 /sepiolita (Aranda y col., 2008). Dada la elevada superficie que presenta la sílice cabría esperar que si hay un efecto aditivo al ir aumentando la cantidad de nanopartículas de sílice presentes en la heteroestructura aumentaría la superficie específica de la misma. Sin embargo, se observa que la heteroestructura SC-TM21C es la que posee mayor superficie específica y a partir de esta composición ésta disminuye al aumentar la cantidad de sílice presente. Teniendo en cuenta las imágenes de MEB y MET, esta disminución sería consecuencia de que una vez recubiertas las fibras de sepiolita por SiO_2 , la presencia de una mayor cantidad de nanopartículas contribuiría al ensamblado de las fibras originando un material más denso y por tanto con menor superficie específica.

Como conclusión de este apartado parece claro que la heteroestructura que mejores características ofrece en cuanto a su homogeneidad y mayor elevada superficie específica es la preparada a partir de SC y TMOS que llevan a formar una proporción final 2:1 sílice:sepiolita (SC-TM21C). Teniendo en cuenta este resultado, se ha elegido como base para el resto de los estudios realizados las concentraciones relativas de precursores y organosepiolita que llevan a la formación de heteroestructuras sílice-sepiolita en proporción 2:1.

III.2.2. Efecto de la naturaleza del precursor de SiO_2

Dado que las características de las sílices formadas a partir de distintos precursores pueden ser bastante diferentes se ha realizado un estudio sistemático utilizando varias fuentes de sílice. Nuevamente la organosepiolita empleada ha sido la modificada con cationes CTA^+ (SC) y las condiciones experimentales elegidas son las que proporcionan una composición final 2:1 SiO_2 :sepiolita. Los precursores de sílice estudiados en comparación con el TMOS han sido el tetraetilortosilano (TEOS), el tetrabutilortosilano (TBOS) y el silicato sódico (Na_2SiO_3), que aquí denominaremos SS. Estos precursores de sílice tienen distintas características en cuanto a velocidad de hidrólisis y policondensación lo que puede determinar diferencias en la naturaleza de la sílice formada cuando ocurre la transición sol-gel del sistema y con ello en las características finales de la heteroestructura generada. En este sentido, se observa que el

tiempo de gelificación en estos sistemas varía desde una reacción instantánea para el SS a unos 5 segundos cuando se usa TMOS o TBOS y hasta 15 segundos cuando se emplea TEOS (Tabla III.4).

Tabla III. 4. Tiempo de gelificación de los sistemas formados por SC y distintos precursores de sílice en isopropanol contando el tiempo desde que se empieza a añadir el agua estequiométrica necesaria para la hidrólisis del precursor.

Muestra	Precursor	Tiempo de gelificación
		del precursor (segundos)
SC-TM21	TMOS	5
SC-TE21	TEOS	15
SC-TB21	TBOS	5
SC-SS21	SS	instantáneo

Cuando se utiliza silicato sódico como precursor de sílice se observa que a medida que se va añadiendo éste se va formando instantáneamente un gel en el entorno de la gota de éste incluso antes de añadir el agua. Después de secar el gel formado en la estufa a 80°C se obtiene un bloque duro adherido al recipiente de vidrio, que no se puede separar de éste para molerlo. En un experimento alternativo se puso 10 veces menos del precursor silicato sódico, es decir para una proporción SS:sepiolita 0,2:1, observándose a simple vista que en estas condiciones se forma un material heterogéneo compuesto por dos fases, una mayoritariamente formada por la arcilla de partida y la otra formada por unas esferas de color blanco de tamaños comprendidos entre 1 y 3,5 mm que deben estar asociadas a un precipitado de sílice (Fig. III.11A). La visualización de este material mediante MEB (Fig. III.11B) claramente confirma que la fase mayoritaria en arcilla está formada por la organosepiolita de partida y que hay un material en forma de esferas que se atribuye a la sílice casi pura. Este resultado apunta a que el silicato sódico se hidroliza muy rápido y no se asocia a las fibras organofílicas de sepiolita, produciendo la policondensación y quedando segregado en el producto final. En conclusión, el SS no es un precursor conveniente para generar heteroestructuras sílice/sepiolita con las condiciones experimentales de éste método general.

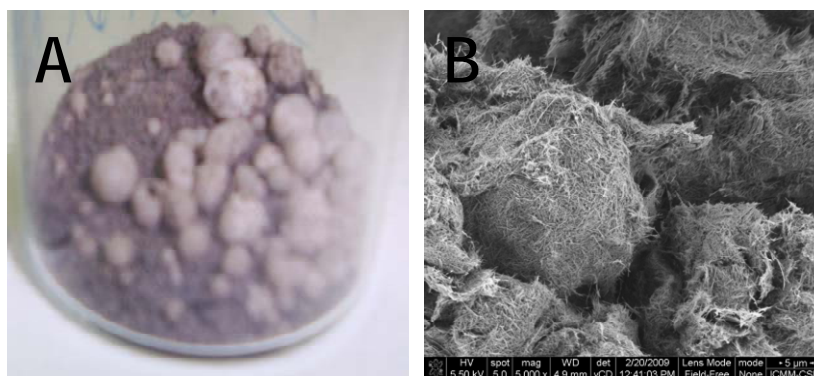


Figura III. 11. A) Aspecto a simple vista y B) imagen de MEB del material SC-SS21C preparado a partir de la organosepiolitas SC y SS en relación sílice:sepiolita 2:1 y calcinado a 500°C, 5 hora en flujo de aire.

En el caso de los sistemas que emplean como precursores alcoxisilanos se obtienen materiales homogéneos a nivel macroscópico y la observación mediante MEB y MET (Fig. III.12) confirma que están compuestos de nanopartículas de sílice sobre las fibras de sepiolita. Comparando las organo-heteroestructuras y las heteroestructuras finales obtenidas a partir de los distintos precursores de sílice, se observa que en el caso de los materiales obtenidos a partir del TEOS (SC-TE21 y SC-TE21C) están formados por fibras de sepiolita con escaso recubrimiento de partículas de sílice. Este resultado parece indicar que en las condiciones experimentales empleadas se da un bajo grado de hidrólisis del alcoxisilano y por tanto una escasa policondensación del mismo. Cuando el precursor es TBOS, la organo-heteroestructura (SC-TB21) y la heteroestructura (SC-TM21C) resultantes parecen estar formadas por fibras de sepiolita cementadas por otro material que debe de ser la sílice generada. Mediante MET se confirma claramente la presencia de una fase que recubre las fibras de sepiolita en la heteroestructura SC-TB21C con un aspecto diferente al de la heteroestructura preparada a partir de TMOS (SC-TM21C) en tanto en cuanto la densidad de las nanopartículas de sílice generadas parece ser más grande, existiendo también un mayor grado de compactación de las fibras de sepiolita.

El análisis químico CHN de la organo-heteroestructura preparada a partir de distintos alcoxisilanos precursores (Tabla III.5) indica que tanto en el caso de la preparada a partir de TEOS como de TBOS el contenido en carbono es mucho mayor que para la de TMOS (SC-TM21). Esta observación apunta a que los dos primeros silanos precursores no se hidrolizan completamente antes de comenzar la condensación y por tanto grupos alcóxidos quedan incorporados en las organo-heteroestructuras. Es también posible que el carácter organofílico de la sepiolita haga que las moléculas de TEOS y TBOS establezcan interacciones con las cadenas del tensioactivo y reduzcan la labilidad de algunos grupos. Cuando las organo-heteroestructuras

son tratadas térmicamente para la formación de las heteroestructuras finales la materia orgánica se elimina casi totalmente en el caso de usar TMOS o TBOS (<1%), mientras que en el caso de la heteroestructura preparada con TEOS aún quedan restos de carbono mayores del 1%. Este dato experimental parece confirmar el aspecto de tonalidad más gris de la heteroestructura con TEOS, SC-TE21C.

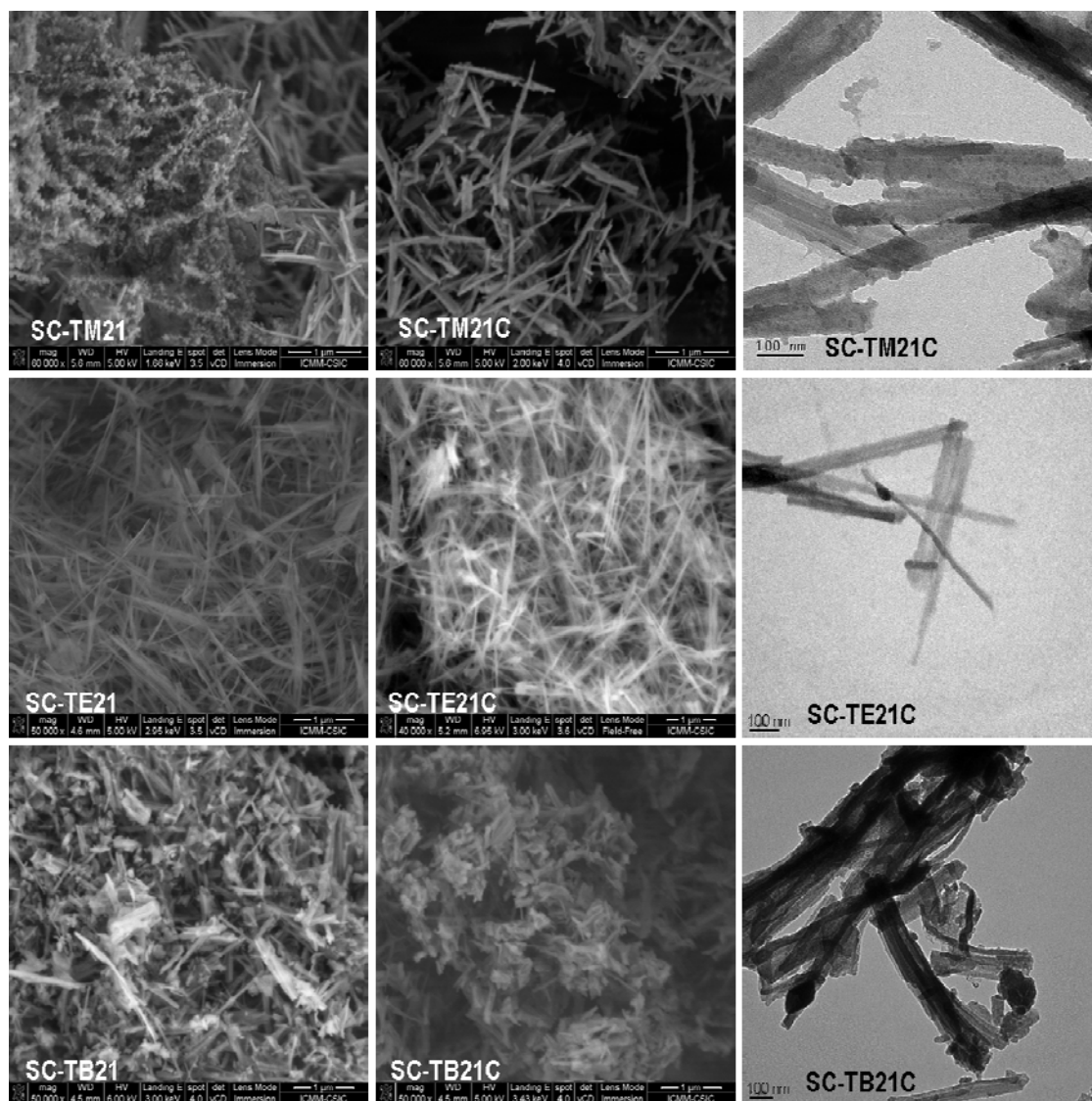


Figura III. 12. Imágenes de MEB (1ª y 2ª columna) de las organo-heteroestructuras preparadas a partir de la organosepiolita SC tratada con TMOS, TEOS o TBOS y de las heteroestructuras finales obtenidas a partir del tratamiento térmico (500°C, 5 horas en aire) de dichas organo-heteroestructuras; e imágenes MET de dichas heteroestructuras finales (columna dcha).

Las áreas específicas (Tabla III.5) muestran que las organo-heteroestructuras preparadas a partir de TMOS y TEOS, SC-TM21 y SC-TE21, respectivamente, poseen superficies específicas menores que la sepiolita de partida (344 m²/g) lo que apunta a la presencia del tensioactivo y/o del recubrimiento de sílice en la superficie de las fibras. Sin embargo, en el caso de la organo-

heteroestructura preparada a partir de TBOS, SC-TB21, la superficie específica es más alta, estando próxima a la de la sepiolita lo que sugiere la formación de una sílice más desagregada. Las superficies específicas de las heteroestructuras finales aumentan con respecto a las organo-heteroestructuras, siendo valores mayores que en la sepiolita calcinada ($141 \text{ m}^2/\text{g}$) nuevamente asociado a la presencia de las nanopartículas de sílice. Es importante destacar la gran superficie específica de la heteroestructura SC-TB21C incluso considerando el grado de cementación de las fibras de sepiolita observado en el MET. Este hecho puede estar relacionado con la generación de una sílice más porosa como consecuencia de la eliminación de los grupos butoxi no hidrolizados asociados a la sílice presente en la organo-heteroestructura.

Tabla III. 5. Valores del análisis químico CHN y superficie específica de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras finales preparadas a partir de la organosepiolita SC y los alcóxidos de silicio TMOS, TEOS y TBOS para una relación final sílice:sepiolita 2:1.

Alcóxido de Si	Muestra	%C	%H	%N	S _{BET} (m ² /g)
TMOS	SC-TM21	2,76	1,81	0,18	124
	SC-TM21C	0,54	1,32	0,09	340
TEOS	SC-TE21	9,30	2,69	0,29	113
	SC-TE21C	1,13	1,26	0,13	254
TBOS	SC-TB21	13,73	3,29	0,20	337
	SC-TB21C	0,34	1,65	0,08	541

En los difractogramas de las heteroestructuras finales (Fig. III.13) se puede observar respecto a la sepiolita pura que en éstas baja la intensidad del pico (110) de la sepiolita debido al efecto de dilución de ésta en el material obtenido. Por otro lado, se aprecia que para la heteroestructura SC-TM21C, la señal entre $15\text{-}30^\circ$ en 2θ apunta a que existe una mayor cantidad de sílice amorfa que en el material generado a partir de TBOS (SC-TB21C), y que en el preparado a partir de TEOS (SC-TE21C) casi no se llega a apreciar la presencia de un componente amorfo ya que la línea base en el difractograma es prácticamente paralela al eje de abscisas. Este resultado apoya las observaciones del MEB, que muestran la presencia de muy poca sílice sobre las fibras de sepiolita en el material SC-TE21C.

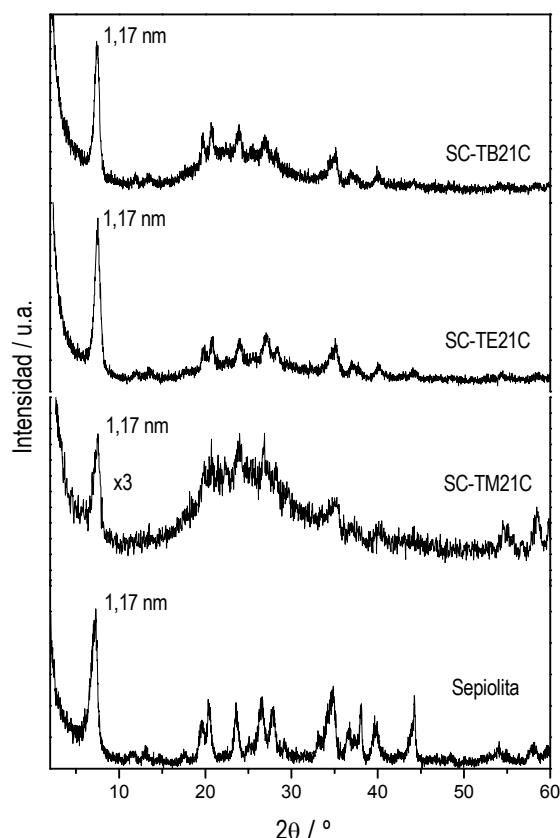


Figura III. 13. Difractogramas de RX de la sepiolita pura y las heteroestructuras preparada a partir de SC y los alcóxidos de silicio TMOS (SC-TM21C), TEOS (SC-TE21C) y TBOS (SC-TB21C) para dar una relación sílice:sepiolita 2:1.

En los espectros IR de las heteroestructuras (Fig. III.14) se observan cambios en las bandas de vibración que aparecen en la zona entre 1400 y 600 cm^{-1} características de los silicatos. Las heteroestructuras obtenidas a partir de TMOS y TBOS muestran una banda de perfil muy similar con un máximo hacia 1090 y 1080 cm^{-1} , respectivamente, y un hombro a frecuencias próximas a 1191 cm^{-1} , característico de la presencia de sílice (Moenke, 1974) asociada a la sepiolita en el material. Sin embargo, en el caso de la heteroestructura SC-TE21C preparada a partir del TEOS, el aspecto de las bandas en esa región (Fig. III.14b) es más similar al de la sepiolita de partida (Fig. III.5), con bandas ahora a 1077 , 1029 y 983 cm^{-1} . También se puede observar que el material SC-TE21C las bandas a 692 y 651 cm^{-1} , relacionadas con la vibraciones de deformación del enlace Si-O-Si de la sepiolita, son de mayor intensidad que en las otras dos heteroestructuras. Por último y apoyando el hecho de que en este material el contenido en sílice es muy pequeño en relación a la sepiolita, debe destacarse que la banda a 3681 cm^{-1} , relacionada con las vibraciones de tensión O-H del grupo $(\text{Mg})_3\text{OH}$, es perfectamente distinguible en el espectro en comparación con el de las heteroestructuras SC-TM21C y SC-TB21C.

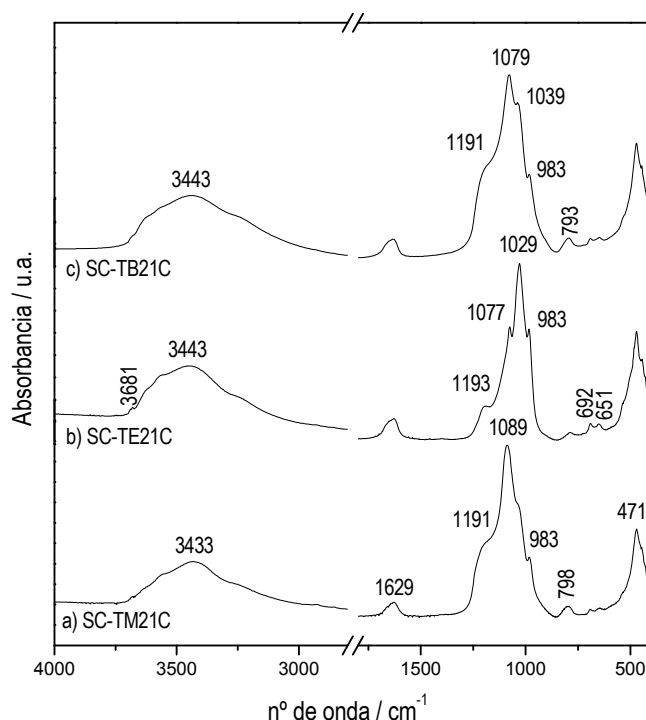


Figura III. 14. Espectros IR en KBr de las heteroestructuras finales preparadas a partir de la organosepiolita SC y los alcóxidos de silicio TMOS (SC-TM21C), TEOS (SC-TE21C) y TBOS (SC-TB21C) para dar una relación sílice:sepiolita 2:1.

Como conclusión de este apartado se destaca que la utilización de TEOS no aporta una generación de sílice uniforme y homogénea porque condensa muy rápidamente y por lo tanto está poco hidrolizado cuando coagula, provocando el escaso recubrimiento de las fibras de sepiolita por nanopartículas de SiO_2 . En el caso del TBOS tampoco puede que se hidrolice completamente cuando se empieza a coagular para generar la nanopartículas que finalmente hacen que las fibras de sepiolita estén cementadas. A pesar de dicha cementación, en este caso se obtienen valores interesantes de elevada superficie específica. Por lo tanto, parece claro que la heteroestructura que mejores características ofrece en cuanto a su homogeneidad y ensamblado de ambos componentes, es la preparada a partir del alcóxido de silicio TMOS (SC-TM21C). Teniendo en cuenta este resultado, se ha elegido este alcóxido como base para el resto de los estudios realizados.

III.2.3. Efecto del catión alquilamonio utilizado para la modificación de la sepiolita

Después de abordar el estudio de la influencia del precursor de sílice en las características de las heteroestructuras generadas, se ha elegido el TMOS como precursor estándar y se ha investigado la influencia de la naturaleza del organocatión alquilamonio con el que se modifica la sepiolita. En este sentido hay que tener en cuenta que dependiendo del tipo de organosepiolita

puede variar la facilidad de incorporación del alcóxido entre las cadenas del catión alquilamonio y por tanto influir en su posterior hidrólisis como ocurre con organomontmorillonitas (Letaïef y col., 2006).

En este sentido, se han preparado heteroestructuras a partir de organosepiolitas modificadas con cationes propilamonio PA^+ (SP), cetiltrimetilamonio CTA^+ (SC), didodecilmetilamonio DDDA^+ (SD) y tetranyl® B-2MTH (SB), utilizando las condiciones experimentales estándar anteriormente establecidas, o sea, precursor: TMOS y proporción final 2:1 SiO_2 :sepiolita. En la tabla III.6 se muestran los tiempos de gelificación de los diferentes sistemas, observándose que la transición sol-gel transcurre en tiempos cortos (menos de 30 segundos en todos los casos). De manera algo sorprendente el tiempo de gelificación es más corto para la organosepiolita modificada con cationes CTA^+ que para la modificada con cationes PA^+ pese a que podría pensarse que en esta última (SP) el agua para la hidrólisis del TMOS tendría mayor acceso. Pero recordando el estudio de la modificación de la sepiolita, ésta última era la que poseía un bajo contenido en catión alquilamonio y la que tenía características próximas a la sepiolita pura. Por lo tanto, probablemente debido al bajo recubrimiento de PA^+ en la organosepiolita, el TMOS se ancle directamente a los grupos silanoles del silicato. Cuando las cadenas del catión alquilamonio unido a la sepiolita son ramificadas (muestras de organosepiolitas SD y SB), los tiempos de gelificación son más largos, posiblemente debido a que el proceso de hidrólisis es más lento si el TMOS se encuentra protegido por las cadenas del catión alquilamonio y siendo por lo tanto menos accesible a las moléculas de agua.

Tabla III. 6. Tiempos de gelificación de los sistemas formados por distintas organosepiolitas y TMOS como precursor de sílice en isopropanol contando el tiempo desde que se empieza a añadir el agua estequiométrica necesaria para la hidrólisis del precursor.

Muestra	Catión alquilamonio	Tiempo de gelificación
		(segundos)
SP-TM21	PA^+	10
SC-TM21	CTA^+	5
SD-TM21	DDDA^+	28
SB-TM21	tetranyl® B-2MTH	27

Las imágenes de MEB (Fig. III.15) de las organo-heteroestructuras preparadas a partir de las distintas organosepiolitas, muestran en todos los casos que las fibras se encuentran

recubiertas por partículas de sílice bien definidas (detalles en Fig. III.15). A partir de las imágenes de MEB, la distribución de estas partículas parece más homogénea cuando se emplean organosepiolitas modificadas con los cationes CTA⁺ y PA⁺, mientras que en los casos de las organosepiolitas modificadas con los cationes DDDA⁺ y Tetranyl® B-2MTH, apareciendo en alguna zona de estas muestras aglomeraciones de partículas sobre las fibras de sepiolita. Estas características se mantienen en las heteroestructuras finales obtenidas después del tratamiento térmico (500°C, 5 horas en aire) presentando zonas con aglomeraciones de sílice en las preparadas a partir de SD y SB y una mayor homogeneidad en la distribución de partículas en las heteroestructuras preparadas a partir de SP y SC. Sin embargo, la observación más detallada mediante MET (Fig. III.15) indica que las fibras de sepiolita están recubiertas por una capa más homogénea de nanopartículas de sílice en los casos en los que se ha empleado la organosepiolita modificada con CTA⁺ o con tetranyl® B-2MTH. En estos dos casos se comprueba que el recubrimiento de las fibras es bastante homogéneo con partículas de sílice fácilmente distinguibles con tamaños de partículas en el rango de 30-50 nm. La heteroestructura preparada a partir de la organosepiolita SB además parece tener un recubrimiento mayor de partículas que pueden estar aglomeradas como se observaba en MEB. Este hecho podría estar relacionado con una incorporación mayor de TMOS entre las cadenas de organocatión antes de generar la sílice debido a la mayor longitud de la cadena del organocatión de la organosepiolita empleada. En el caso de la heteroestructura preparada a partir de la organosepiolita SP, se obtienen en realidad fibras con bajo recubrimiento de sílice con zonas donde se acumula la misma y cementa entre sí fibras de sepiolita. Esta observación podría explicar la baja superficie específica de esta heteroestructura (Tabla III.7) debido al efecto de aglomeración de fibras que procura la sílice formada.

Las organo-heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SD y SB son aquellas que presentan mayor contenido en carbono (Tabla III.7) debido a la mayor cantidad de organocatión presente en las mismas. Como ya se ha visto anteriormente en el apartado donde se ha variado la cantidad de TMOS añadido (§ III.2.1.), el contenido en carbono se atribuye mayoritariamente a la aportación de la organosepiolita empleada. En todos los casos, el aspecto de las organo-heteroestructuras es blanquecino. Una vez calcinadas éstas muestras, todas las heteroestructuras resultantes presentan tono grisáceo que se hace más intenso cuanto mayor es el número de átomos de carbono de la cadena del organocatión empleado, siendo en el caso de las heteroestructuras SB-TM21C y SD-TM21C de un gris más oscuro. La muestra SP-TM21C tiene tonalidad gris muy pálida debido al bajo contenido en catión alquilamonio. La muestra SC-

TM21C posee una tonalidad intermedia, fenómeno que concuerda perfectamente con el contenido en carbono presente en ellas y que está relacionado, como se ha visto en el apartado anterior (§ III.2.1) con los restos de organocación de las organosepiolitas. Este efecto puede estar relacionado con una mayor dificultad para eliminar completamente los organocaciones en el tratamiento térmico, especialmente cuando estos son más complejos posiblemente debido a la presencia de la sílice formando una capa externa protectora sobre las fibras frente a la total degradación por tratamiento térmico.

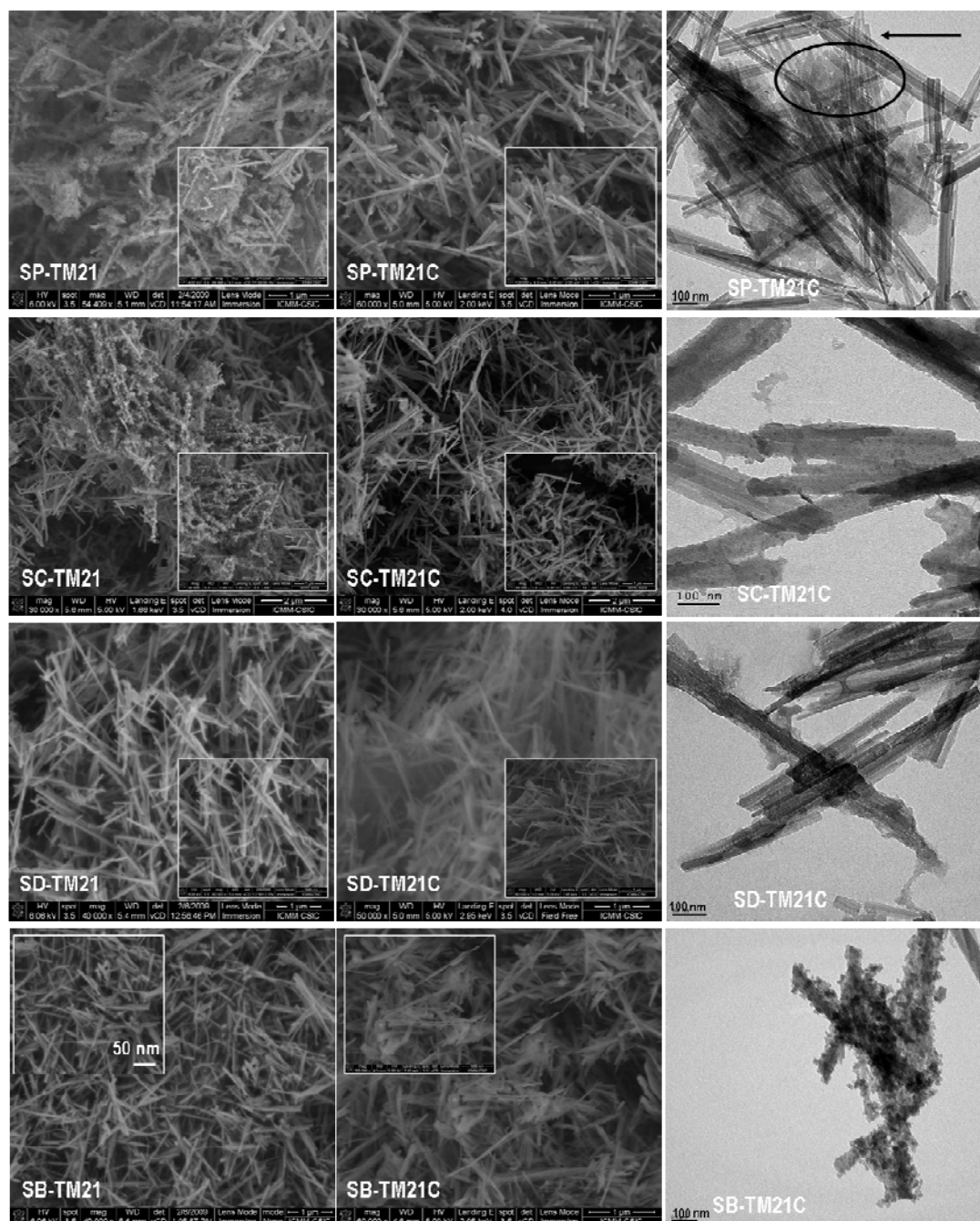


Figura III. 15. Imágenes de MEB (1ª y 2ª columna) de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras finales e imágenes de MET (columna derecha) de las heteroestructuras finales formadas a partir de diferentes organosepiolita con TMOS.

A partir de los diagramas de RX de las heteroestructuras finales (Fig. III.16) se comprueba que la estructura cristalina de la sepiolita se mantiene. En el caso de la heteroestructura SC-TM21C, la señal (110) de la sepiolita es menos intensa debido a un mayor efecto de dilución de ésta en el material obtenido. En algunos casos la señal entre 15-30° en 2 θ relacionada con la cantidad de sílice amorfa es mayor cuando la organosepiolita empleada es SP y SC. También, a partir de los difractogramas se puede deducir que la mayor a menor presencia de sílice amorfa varía desde SC, SP, SD y por último SB.

Tabla III. 7. Valores del análisis químico CHN y superficie específica de los precursores y de las heteroestructuras finales preparadas a partir de las distintas organosepiolitas, SP, SC, SD y SB, y TMOS con relación sílice:sepiolita 2:1.

Catión	Muestra	%C	%H	%N	S _{BET} (m ² /g)
PA ⁺	SP-TM21	3,60	2,10	0,20	93
	SP-TM21C	0,33	0,85	0,05	166
CTA ⁺	SC-TM21	2,76	1,81	0,18	124
	SC-TM21C	0,54	1,32	0,09	340
DDDA ⁺	SD-TM21	8,84	2,66	0,50	91
	SD-TM21C	0,79	1,51	0,00	294
Tetranyl® B-2MTH	SB-TM21	7,02	2,25	0,14	107
	SB-TM21C	0,97	1,33	0,11	207

Mediante espectroscopía IR (Fig. III.17) se observan cambios en la zona de las bandas de vibración características de las vibraciones Si-O, entre 1400 y 600 cm⁻¹. Así, en todas las heteroestructuras, las bandas hacia a 690 y 650 cm⁻¹ relacionadas con las vibraciones de deformación del enlace Si-O-Si en la sepiolita, disminuyen de intensidad debido a un efecto de dilución de la sepiolita en la heteroestructura final. Fijándonos en la zona de las bandas relacionadas con los enlaces Si-O-Si y comparando con el espectro de una sílice pura obtenida a partir de TMOS hidrolizado, podemos observar en el caso de las heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SC y SD, un perfil característico de la presencia de sílice (Moenke, 1974), con un máximo alrededor de 1085 cm⁻¹ y un hombro a mayor longitud de onda (1191 cm⁻¹). Sin embargo, en las heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SP y SB,

correspondería más bien al perfil de una sílice combinada con el de la sepiolita. Así, se observa la presencia de una banda adicional con máximo a 1034 cm^{-1} próxima al máximo a 1079 cm^{-1} , que se encuentra en la sepiolita de partida.

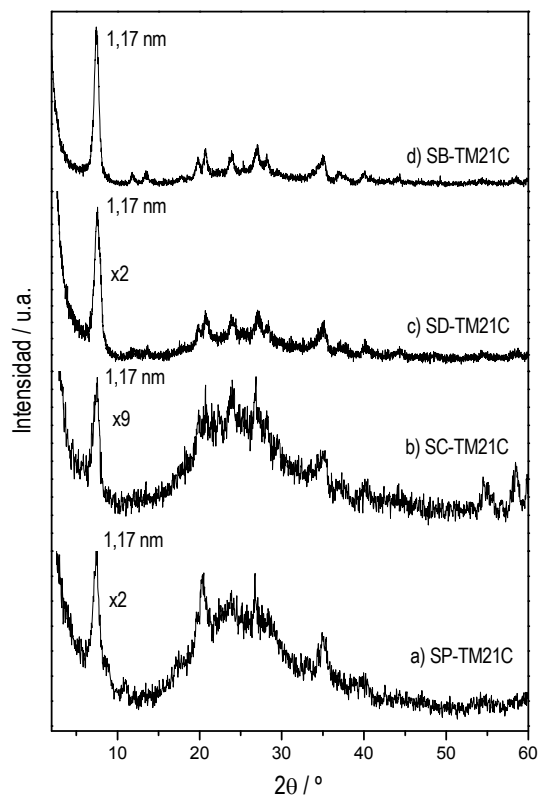


Figura III. 16. Difractogramas de RX de las heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SP, SC, SD y SB con TMOS con relación sílice:sepiolita 2:1.

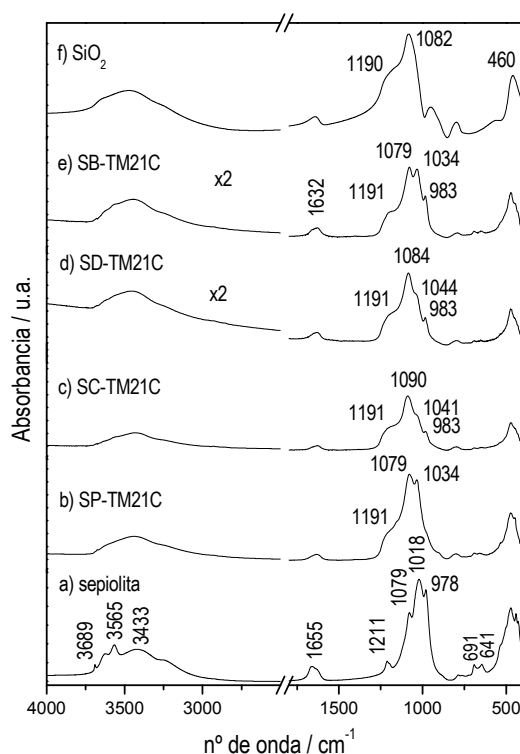


Figura III. 17. Espectros de IR en KBr de la sepiolita de partida, de una sílice pura preparada a partir de TMOS hidrolizado y de las heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SP, SC, SD y SB, y TMOS con relación sílice:sepiolita 2:1.

III.2.3.a. Estudio de las propiedades texturales de las heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SP, SC, SD y SB con TMOS con relación sílice:sepiolita 2:1

Cuando se comparan las superficies específicas de las organo-heteroestructuras precursoras con las de las heteroestructuras resultantes de la calcinación (Tabla III.7) se observa que en el caso de las primeras se obtienen para todas ellas valores próximos a 100 m²/g, siendo más elevadas en los materiales finales. Además, estos valores son más altos que los de las correspondientes organosepiolitas (Tabla III.1), que puede ser atribuido a la presencia de sílice recubriendo las fibras. Como se ha indicado, tras el tratamiento térmico los valores de superficie específica de las heteroestructuras finales aumentan lo que nuevamente se explica teniendo en cuenta la eliminación de la parte orgánica presente (organocatión) y a la consolidación como nanopartículas de la sílice formada lo que provoca que el material sea más poroso. La heteroestructura SC-TM21C es la que presenta mayor superficie específica debido a como ya se ha visto anteriormente mediante MEB y MET (Fig. III.15) es homogénea con nanopartículas de sílice. A continuación, el material con mayor superficie específica es la heteroestructura SD-TM21C, y por último, la heteroestructura SB-TM21C, que también presentan aglomeraciones de sílice según los resultados de MEB y MET. En el caso de la organo-

heteroestructura y heteroestructura preparadas a partir de la organosepiolita SP el valor de la superficie específica es más bajo que el de la organosepiolita de partida y que los otros materiales debido a que las fibras tienen bajo recubrimiento de sílice con zonas donde se acumula la misma, enlazando entre sí fibras de sepiolita como se ha observado anteriormente en las imágenes de MEB y MET (Fig. III.15).

Debido al interés que pueden tener en posibles aplicaciones las propiedades texturales finales de los materiales que parecen ser muy diferentes dependiendo de la naturaleza de las organosepiolitas de partida nos ha llevado a analizar con más profundidad las mismas obteniendo las correspondientes isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K para las heteroestructuras SP-TM21C, SC-TM21C, SD-TM21C y SB-TM21C (Fig. III.18) A título comparativo también se han obtenido las isothermas de la sepiolita de partida y de una sílice obtenida a partir de TMOS hidrolizado con la cantidad estequiométrica de agua y sometida a un proceso de calcinación en las mismas condiciones que para la obtención de las heteroestructuras finales (500°C, 5 horas en aire).

La sepiolita de partida presenta una isoterma del tipo I/II según la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) (Brunauer y col., 1940). A presiones bajas, la isoterma es del tipo I, como corresponde con el proceso de llenado de los microporos y a altas presiones exhibe adsorción de multicapas, debido a la presencia de mesoporosidad en el material, siendo del tipo II. Este tipo de isoterma se asocia a una estructura micro-mesoporosa con un bucle de histéresis tipo H3 (Rouquerol y col., 1999), el cual es comúnmente observado en la adsorción que ocurre en sólidos constituidos por agregados de partículas laminares o con poros no rígidos en forma de rendija. Y en el caso de la SiO₂ pura obtenida tras la calcinación de TMOS hidrolizado, presenta una isoterma de tipo I, característica de xerogeles de sílice, debido a la presencia de un *plateau* horizontal, no presentando ciclo de histéresis (Gregg y Sing, 1982b). En todos las heteroestructuras, las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K obtenidas pueden considerarse del tipo II, según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming y Teller (BDDT) (Gregg y Sing, 1982a). Rouquerol y col. (Rouquerol y col., 1999) ampliaron la clasificación de las isothermas creando subdivisiones de los tipos I, II y IV, por lo tanto si se analizan con más detalle las isothermas de las heteroestructuras SP-TM21C, SC-TM21C y SB-TM21C se comprueba que son isothermas reversibles, con ciclos de histéresis cerrados, pudiendo clasificarse entonces como del tipo IIa. Este tipo de isoterma está comúnmente asociado a la adsorción del adsorbato en monocapa-multicapa sobre la superficie externa y estable de un sólido, que puede ser no poroso o macroporoso, mientras que en el caso de la heteroestructura SD-TM21C, la isoterma

obtenida puede ser clasificada como del tipo IIb, no reversible ya que presenta un ciclo de histéresis del tipo H3 (según IUPAC). En este último caso, la adsorción se produce sobre la superficie de las partículas hasta altos valores de P/P_0 , pero una vez que la condensación se ha producido el estado del adsorbente se modifica con lo que la curva de desorción sigue un camino distinto a la curva de adsorción, hasta que la condensación se hace inestable a valores críticos de P/P_0 . En este caso en el que se ha empleado la organosepiolita SD, la parte de la isoterma relativa a la mesoporosidad (aproximadamente entre 0,1 y 0,8 de presión relativa) posee mayores valores de volumen adsorbido, llegando incluso a alcanzar valores similares a la sepiolita de partida, pudiendo ser debido a que en este caso se ha utilizado un organocatión con mayor número de átomos de carbono y por lo tanto más voluminoso, y por ello al sufrir el tratamiento térmico y eliminarse éste dejaría mayor volumen de poros al que accede el nitrógeno empleado en la medida.

En todas las isotermas de las heteroestructuras se puede apreciar que presentan un aumento considerable de la adsorción a bajas presiones relativas, para finalmente aumentar hasta elevados volúmenes adsorbidos cuando la presión relativa tiende a uno. La adsorción de nitrógeno que estos materiales presentan a dichas presiones relativas muy bajas es característica vinculada a la presencia de microporos en los materiales (Rouquerol y col., 1999), y que en todas las heteroestructuras es siempre un volumen adsorbido inferior en relación con la sepiolita de partida, debido al taponamiento de los túneles y canales de la sepiolita por las nanopartículas de sílice. En el caso de la heteroestructura SP-TM21C se aprecia que es la heteroestructura que posee menor aumento de volumen adsorbido a bajas presiones relativas, por lo que cabría esperar que sea la heteroestructura con menor volumen de microporos. En las isotermas representadas en escala logarítmica (Fig. III.18 dcha) podemos conocer qué heteroestructura comienza a adsorber a menores presiones relativas, teniendo en cuenta que todas las heteroestructuras, a excepción de la heteroestructura preparada a partir de la organosepiolita SP, comienzan a adsorber a presiones relativas bajas (10^{-6}).

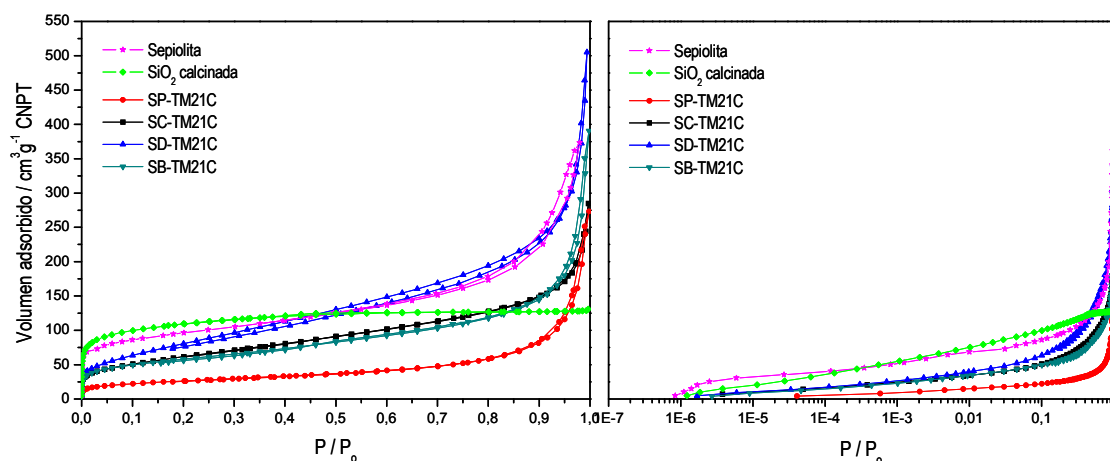


Figura III. 18. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K en escala lineal (izqda) y escala logarítmica (dcha) de la sepiolita de partida, de una sílice obtenida a partir de TMOS y calcinada a 500°C, 5 horas en aire y de las heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SP, SC, SD y SB, con TMOS para una relación sílice:sepiolita 2:1.

Para realizar un estudio más profundo de la microporosidad de las heteroestructuras se determinan las rectas “ t ” de de Boer (Lippens y de Boer, 1965). En estas representaciones la isoterma de adsorción-desorción de nitrógeno es transformada de forma que se representa el volumen de gas adsorbido frente al parámetro “ t ”, definido como el espesor estadístico de la capa adsorbida (Gregg y Sing, 1982a). Los puntos de esta representación pueden ajustarse a una recta para los volúmenes adsorbidos en el espesor correspondiente a una capa de moléculas de N_2 , cuyo valor es de 3,54 Å (0,354 nm) según Lippens y col. (Lippens y col., 1964), por lo que consideraremos para el ajuste la región comprendida entre 3 y 5 Å (0,3 y 0,5 nm). Extrapolando estas rectas hacia el eje de ordenadas es posible conocer la contribución de la microporosidad a la superficie específica de los materiales. Si la extrapolación no pasa por el origen de coordenadas refleja la presencia de microporos, mientras que, cuando pasa por él, indica la ausencia de microporosidad. En la figura III.19 se han representado las rectas “ t ” obtenidas para las diferentes heteroestructuras, así como para la sepiolita de partida y la sílice obtenida tras la calcinación del TMOS hidrolizado. La extrapolación de las rectas “ t ” de las heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SP y SB corta el eje de ordenadas por un punto superior a cero, reflejando la existencia de microporos en éstas. Mientras que en los casos de las heteroestructuras preparadas con las organosepiolitas SC y SD, la extrapolación no corta al eje de ordenadas en valores positivos, reflejando por lo tanto, la ausencia de microporos en las mismas. Esto puede relacionarse con lo observado mediante IR, donde las heteroestructuras preparadas a partir de SP y SB no aparecía en los espectros el perfil característico de la presencia de sílice, sino que aparecía una combinación de sílice con

sepiolita. Por lo tanto, los microporos pueden ser debidos principalmente a la presencia de sepiolita que no llega a recubrirse por nanopartículas. Mientras que en el caso de las heteroestructuras preparadas a partir de SC y SD, que no poseen microporos eran las dos heteroestructuras donde en los espectros de IR (Fig. III.17) se observaba el perfil característico de presencia de sílice amorfa apuntando, entonces a que en estos casos la sepiolita se encuentra totalmente recubierta por nanopartículas de sílice. En el caso de la sepiolita de partida y la sílice pura obtenida tras la calcinación de TMOS hidrolizado cortan por encima en valores positivos, por lo tanto presentan microporosidad en su estructura.

A partir de dichas rectas “t” que acaban de ser descritas pueden calcularse los parámetros relacionados con la microporosidad de cada heteroestructura o material. El volumen de microporos equivale al punto de intersección entre la recta “t” y el eje de ordenadas, mientras que la superficie externa es proporcional a la pendiente de la recta “t” (Gregg y Sing, 1982b). En cuanto a la superficie de microporos, se deduce por diferencia entre el área superficial calculada por el método BET (Brunauer y col., 1938) y la superficie externa, lo que permite conocer la contribución de la superficie interna y externa a la superficie total de cada heteroestructura. Estas propiedades se han recogido en la tabla III.8, para las diferentes heteroestructuras, indicándose también las propiedades superficiales de la sepiolita de partida y de la sílice pura obtenida tras la calcinación de TMOS hidrolizado así como de una mezcla física de dicha sílice pura obtenida a partir del TMOS con sepiolita en una relación 2:1.

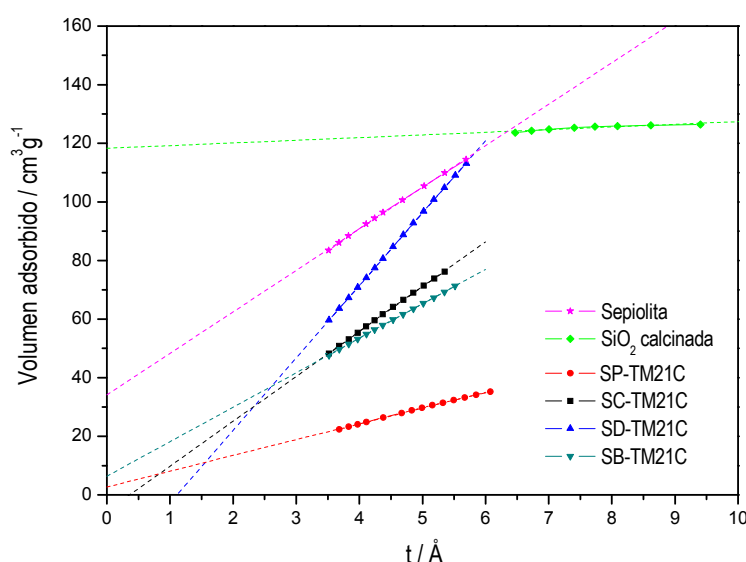


Figura III. 19. Representación de las rectas “t” obtenidas para la sepiolita de partida, la sílice obtenida a partir de TMOS calcinada a 500°C, 5 horas en aire, y las diferentes heteroestructuras preparadas a partir de las organosepiolitas SP, SC, SD y SB con TMOS para una relación sílice:sepiolita 2:1.

En estas heteroestructuras, es difícil plantear una correlación al variar la organosepiolita empleada para la preparación de la heteroestructura con TMOS ya que el mayor valor de superficie específica se alcanza cuando se utiliza la organosepiolita SC, llegando a alcanzar un valor próximo a la sepiolita de partida y superando al de la sílice pura. Pero por el contrario no hay presencia de microporos en el material. En el caso de esta heteroestructura preparada a partir de la organosepiolita SC y la preparada a partir de SD, al no presentar microporosidad, toda la aportación a la superficie específica total viene efectuada por la superficie externa del material. Como ya se ha mencionado anteriormente, en los espectros de IR (Fig. III.17) de estas dos heteroestructuras aparece el perfil característico de la presencia de sílice amorfa por lo que podría apuntar a que en estos casos las fibras de sepiolita se encuentran recubiertas totalmente por nanopartículas de sílice que están distribuidas a lo largo de las fibras taponando así los microporos de la sepiolita y de tal forma distribuidas que no dan lugar a microporos. Fenómeno observado mediante MEB y MET (Fig. III.15). Y como se puede apreciar, en los casos de las heteroestructuras preparadas con las organosepiolitas SP y SB, existe un volumen bajo de microporos en la heteroestructura. Por lo tanto, la porosidad es debida mayoritariamente a la aportación de la superficie externa en vez de a la superficie de los microporos, siendo de aproximadamente un 66 %. En estos casos, como ya se ha señalado anteriormente, puede relacionarse con lo observado mediante espectroscopía IR, que muestra en dichas heteroestructuras el perfil característico de sílice combinado con la presencia de sepiolita. Todo esto apuntaría a que en estos casos o bien la sepiolita no llega a recubrirse totalmente por las nanopartículas de sílice o a que la sílice se organiza según una estructura tridimensional provista de microporosidad.

Los altos valores en el volumen total de poros de las heteroestructuras preparadas a partir de SD y SB, a pesar de tener bajos valores de área específica (Tabla III.8), son análogos a los descritos para otros sistemas basados también en arcillas debidos a una estructura tipo “casa de naipes” (*house of cards*) (Pinnavaia y col., 1984; Luckham y Rossi, 1999) donde existe una presencia muy alta de macroporos. Este fenómeno se puede observar también en las isothermas de ambas heteroestructuras (Fig. III.18), las cuales son las que llegan a adsorber mayor volumen a presión relativa igual a 1. En el caso de la heteroestructura SD-TM21C llega a superar incluso el volumen adsorbido de la sepiolita de partida. Esto puede estar relacionado con que son las dos heteroestructuras que mediante el difractograma de RX (Fig. III.16) poseen menor presencia de sílice debido a la menor intensidad en la señal característica de la presencia de la misma.

También mediante MEB (Fig. III.15) se observan aglomeraciones de nanopartículas de sílice, que por lo tanto se asocian formando sólidos macroporosos.

También han sido analizados los parámetros texturales de una mezcla física de sílice pura obtenida a partir del TMOS con sepiolita en una relación 2:1 (Tabla III.8). Como puede observarse la superficie específica tiene un valor próximo al de la heteroestructura SD-TM21C, pero con un aporte mayoritario de superficie de microporos (74%) debida a las agregaciones de las partículas de SiO_2 . En este caso se obtiene mayor superficie de microporos asociado a mayor volumen de microporos pero se obtiene un menor volumen total de poros atribuible por tanto que en la heteroestructura se genera mayor volumen de mesoporos atribuible a la asociación entre ambos componentes.

Tabla III. 8. Propiedades texturales de la sepiolita de partida, de la sílice obtenida a partir de TMOS calcinada a 500°C, 5 horas en aire, de la mezcla física de dicha sílice pura con sepiolita en relación 2:1 (SiO_2 +sep21) y de las heteroestructuras obtenidas tras calcar a partir de las organosepiolitas SP, SC, SD y SB con TMOS para una relación sílice:sepiolita 2:1.

Muestra	S_{BET} (m^2/g) ^a	S_{EXT} (m^2/g) ^b	S_{MP} (m^2/g) ^c	V_{MP} (cm^3/g) ^d	V_{T} * (cm^3/g) ^e
SiO_2	324	10	314	0,187	0,199
Sepiolita	344	221	123	0,052	0,577
SiO_2 +sep21	289	75	215	0,126	0,323
SP-TM21C	166	155	11	0,004	0,371
SC-TM21C	340	340	-	-	0,378
SD-TM21C	294	294	-	-	0,672
SB-TM21C	207	182	25	0,010	0,508

^a área superficial método BET; ^b superficie externa; ^c superficie de microporos;

^d volumen de microporos, calculados según recta t y

^e V_{T} volumen total de poros determinado a la máxima presión relativa.

Este apartado se puede concluir con que las heteroestructuras SC-TM21C y SD-TM21C presentan, según los espectros IR, el perfil característico de la sílice (Fig. III.17), pero entre ambas, la que presenta mejor señal característica de la sílice en el difractograma de RX (Fig. III.16) es la heteroestructura SC-TM21C preparada a partir de la organosepiolita modificada con el catión amonio cuaternario CTA⁺. Y por último, además, dicha heteroestructura posee un recubrimiento más homogéneo de las fibras de sepiolita por nanopartículas de sílice sin

existencia de aglomeraciones de las mismas (Fig. III.15) teniendo una superficie específica elevada.

III.3. HETEROESTRUCTURAS SÍLICE/SEPIOLITA COMO CARGAS PARA EL REFORZAMIENTO DE RESINAS DE TIPO EPOXI

Se ha explorado una posible aplicación práctica de este nuevo tipo de heteroestructuras como carga reforzante en resinas de tipo epoxi convencionales estudiando la variación del módulo elástico de flexión ($E_{\text{flexión}}$). Es bien conocido que los materiales resultantes de la combinación de dos o más fases sólidas donde al menos una de ellas es continua, reciben el nombre de materiales compuestos (*composites*), siendo entre los más comunes aquellos que están formados por un polímero orgánico que constituye la fase continua (matriz), como puede ser, por ejemplo, una resina termoestable del tipo de las resinas epoxi, y un sólido inorgánico como fase dispersa que actúa como agente o carga reforzante del polímero como por ejemplo la sepiolita (Fig. III.20) (Nohales y col., 2006; Zheng y Zheng, 2006; Franchini y col., 2009). En el estudio aquí propuesto se ha tratado de evaluar el uso ventajoso de organo-heteroestructuras y heteroestructuras sílice/sepiolita frente a la sepiolita no modificada, considerando la posible interacción más eficaz de las cargas tipo organo-heteroestructura y/o heteroestructura derivadas de sepiolita con el polímero. Así, se ha realizado un estudio (memoria fin de Master de Elia Ruiz Pachón) en el que se han preparado, inicialmente probetas de cinco proporciones distintas de cargas basadas en sepiolita pura, sílice/sepiolita pura y sílice/SB (0,2%, 0,5%, 1%, 2% y 5%) en la resina tipo epoxi D.E.R.TM 332 (diglicidil éter de bisfenol A), empleando Jeffamine[®] D-230[®] (poli(propilenglicol)bis(2-aminopropil) éter) como agente de curado, tal y como se indica en la parte experimental (§ II.2.5.a). El estudio se realizó con la sepiolita pura, la organosepiolita SB y las organo-heteroestructuras y heteroestructuras basadas en ambas arcillas y TMOS preparadas para obtener una relación SiO₂:sepiolita 2:1. En este primer estudio se observó que las proporciones de carga en la resina que daban mejores prestaciones correspondían con las concentraciones 0,2% y 0,5%. Este fenómeno puede explicarse teniendo en cuenta que puede ser que la concentración 0,2% sea el punto óptimo donde no entran en contacto las fibras de sepiolita entre sí, mientras que en el caso de la concentración 0,5%, puede existir mayor contacto entre ellas, lo que conlleva a una disminución de la eficiencia del refuerzo mecánico.

Por lo tanto, como continuación a dicho estudio se han preparado probetas utilizando como cargas al 0,2 y 0,5% de organosepiolita SC, organo-heteroestructuras y heteroestructuras sílice/sepiolita preparadas a partir de dicha organosepiolita y TMOS para dar materiales con una proporción SiO_2 :sepiolita 2:1 y 6:1. Las probetas se sometieron a un ensayo en modo de flexión de tres puntos con el objeto de obtener los datos relativos al módulo elástico de flexión. A partir de gráficas de “esfuerzo de flexión *vs* deformación” como la que se muestra a título de ejemplo en la figura III.21 para cada probeta se determina a partir de la pendiente de la parte lineal el módulo elástico de flexión ($E_{\text{flexión}}$) correspondiente, y el esfuerzo de flexión máximo (indicado en la figura III.21). En la figura III.22 se recogen las curvas de la variación del módulo de flexión ($E_{\text{flexión}}$) en función del tipo y de la cantidad de carga en la resina para las diferentes probetas preparadas en este estudio. En primer lugar es importante destacar que en los tres sistemas tanto para los materiales compuestos basados en sepiolita y en las organosepiolitas SC y SB, las organo-heteroestructuras sepiolita-TM21, SC-TM21 y SB-TM21, y las heteroestructuras sepiolita-TM21C, SC-TM21C y SB-TM21C, se aprecia que cuanto menor es la concentración en carga presente en el composite, más importante es la influencia en las propiedades elásticas del mismo. Este efecto parece no estar vinculado al tipo de carga introducida, ya que el material que incorpora el 0,2% de carga, resulta ser siempre el que mejores prestaciones ofrece independientemente de la naturaleza de la misma. En todos los casos, el reforzamiento con la sepiolita, las organosepiolitas, las organo-heteroestructuras o las heteroestructura ofrece mejor $E_{\text{flexión}}$ que la resina sola. Por otro lado, se observó también que las organo-heteroestructuras y las heteroestructuras preparadas a partir de la combinación de la sepiolita pura o las organosepiolitas con TMOS mejora con respecto a la sepiolita pura o a las organosepiolitas de partida. Este comportamiento puede relacionarse con la presencia de partículas de sílice en la superficie de las cargas reforzantes que, además de favorecer la dispersión de las mismas en la matriz polimérica, mejoran la adhesión entre el polímero y la carga y evitan, así, el fenómeno de *pull-out*. Este fenómeno se caracteriza porque el agente de refuerzo de la matriz, en la que se encuentra integrado, se desprende por acción de una fuerza externa, y como consecuencia limita la mejora de las propiedades elásticas.

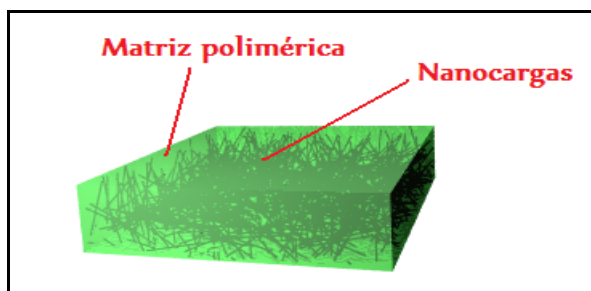


Figura III. 20. Esquema ideal de una probeta basada en un material composite sepiolita/polímero mostrando la dispersión de las nanocargas.

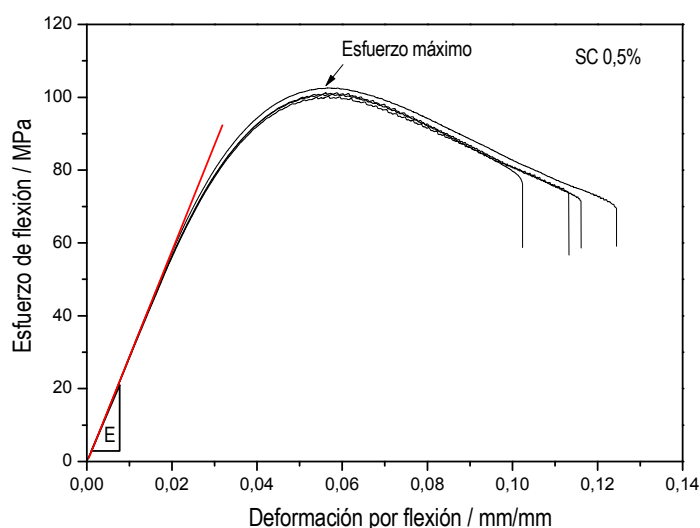


Figura III. 21. Ejemplo típico de la gráfica de variación de la deformación por flexión frente al esfuerzo de flexión en un ensayo mecánico de un composite organosepiolita SC/resina epoxi.

Sin embargo, las heteroestructuras finales obtenidas a partir de las organosepiolitas SC y SB SC-TM21C y SB-TM21C poseen peor módulo de flexión con respecto a las organo-heteroestructuras precursoras correspondientes SC-TM21 y SB-TM21. Este comportamiento puede deberse a una interacción más deficiente entre la matriz y la heteroestructura, mientras que en las organo-heteroestructuras precursoras la presencia del organocación CTA⁺ o tetranil[®] B-2MTH hace más compatible la carga con la mezcla resina epoxi y agente de curado dispersándose mejor y aumentando el efecto del reforzamiento. En el caso de la utilización de la heteroestructura sepiolita-TM21C preparada a partir de sepiolita pura con TMOS se ve mejorado el módulo de flexión con respecto a su organo-heteroestructura precursora sepiolita-TM21. Este efecto puede asociarse a la rigidez y por lo tanto al grado de condensación de la red silícica que envuelve las fibras de sepiolita. En este caso, la organo-heteroestructura posee una red más abierta generando volúmenes ocluidos donde el polímero no puede acceder, y por lo tanto merma el contacto entre la matriz polimérica y las fibras. También cabe esperar que el hecho de

que la red silícica no esté totalmente condensada disminuya las propiedades mecánicas de la misma fibra. Sin embargo, al ser calcinada y obtener la heteroestructura cabe esperar un aumento de la rigidez de la fibra de sepiolita y su entorno silícico así como una disminución de los posibles volúmenes ocluidos.

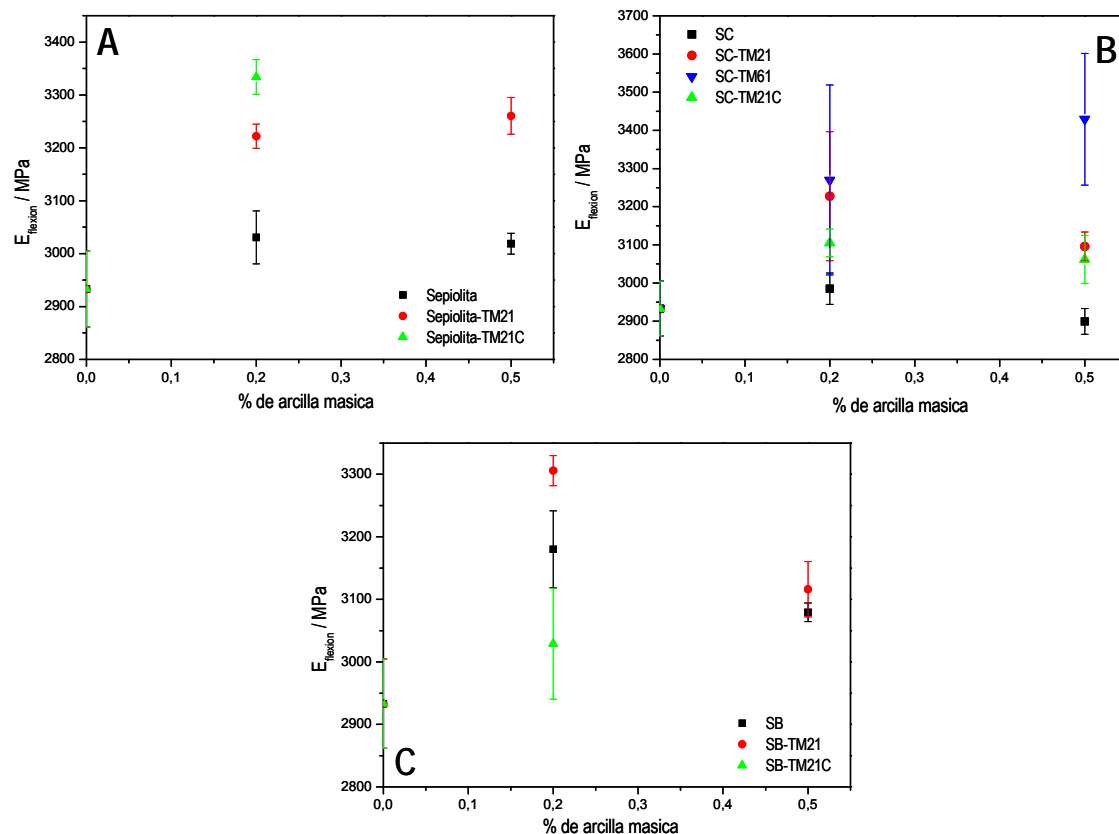


Figura III. 22. Variación del módulo de flexión ($E_{flexión}$) según la cantidad de carga en la resina, para A) sepiolita pura, organo-heteroestructura Sepiolita-TM21 y heteroestructura Sepiolita-TM21C preparadas a partir de sepiolita pura y TMOS; B) organosepiolita SC, organo-heteroestructura SC-TM21 y heteroestructura SC-TM21C preparadas a partir de SC y TMOS; y C) organosepiolita SB, organo-heteroestructura SB-TM21 y heteroestructura SB-TM21C preparadas a partir de SB y TMOS, todas ellas para dar una proporción sílice:sepiolita 2:1.

Todo lo discutido anteriormente con el apoyo de las gráficas de la variación del módulo de flexión según la cantidad de carga en la resina se muestra también en la tabla III.9 donde se muestran los valores del $E_{flexión}$, el mejoramiento obtenido con respecto a la resina y el esfuerzo máximo de flexión para cada tipo y contenido en carga. Se observa que el reforzamiento es mayor o menor dependiendo del tipo y contenido en carga. Si comparamos la sepiolita con las organosepiolitas SC y SB se aprecia un comportamiento diferente, ya que la organosepiolita SC aporta menor reforzamiento que la sepiolita pura pero la organosepiolita SB aporta más del doble que ésta. Este comportamiento podría deberse a la mayor estabilidad de la organosepiolita SB debida a que el catión amonio cuaternario estadístico que modifica la sepiolita posee grupos –

OH, a diferencia con el CTA⁺, que pueden formar puentes de hidrógeno con esta misma, favoreciendo por tanto la dispersión y homogeneidad de la dispersión en la matriz polimérica (D.E.R.TM 332). En el caso de las organo-heteroestructuras, se observa que aumenta el valor del $E_{flexión}$ para los materiales compuestos obtenidos a partir de ellas con respecto a las organosepiolitas siendo de nuevo especialmente significativo el mayor reforzamiento aportado por el material SB-TM21 al 0,2% que llega a alcanzar un 12,7% de mejora. Este resultado parece indicar que, en general, la presencia en el material de la morfología esférica de las nanopartículas favorece el reforzamiento de la resina, y que a su vez, la organosepiolita SB es más afín a la resina epoxi.

También se ha estudiado el efecto de la variación de la cantidad de sílice presente en la carga en las propiedades mecánicas; para ello, se han preparado probetas con la organo-heteroestructura basada en la organosepiolita SC y TMOS para formar una relación sílice:sepiolita de 6:1 (Fig. III.18B). A partir de los datos recogidos en la tabla III.9 y en la figura III. 22 se observa que tanto para la concentración 0,2% como para la 0,5% se obtiene una mejora importante con respecto a las mismas concentraciones de la organo-heteroestructura basada en la organosepiolita SC y TMOS pero con una relación sílice:sepiolita de 2:1. Este fenómeno puede ser explicado porque en la relación 6:1, la sepiolita se encuentra en menor cantidad (1/7) que en el caso de la relación 2:1 (1/2) y por lo tanto juega un papel más importante la cantidad de nanopartículas de sílice presente en la carga, teniendo mayor reforzamiento en la resina epoxi. Además, el hecho de aumentar la carga de 0,2% al 0,5% en este caso sí se traduce en un aumento del reforzamiento. Para explicar esto se puede considerar que a mayor cantidad de nanopartículas de SiO₂ presentes en la carga se debe favorecer la mejora en la adhesión entre el polímero y la carga, debido a que estas nanopartículas con morfología esférica poseen una razón de aspecto bajo permitiendo entonces un grado de percolación alto y por lo tanto un límite de eficiencia alto, aumentando por tanto el reforzamiento de la matriz.

En la figura III. 23 se muestran las imágenes de MET de las probetas basadas en la resina epoxi con la sepiolita pura en concentración 0,2%, la organo-heteroestructura SC-TM21 en concentraciones 0,2% y 0,5% y la organo-heteroestructura SC-TM61 0,2%. Mediante dichas imágenes se ha deducido que la organización de las cargas no se puede definir como nanocargas ya que se organizan en agrupaciones de partículas micrométricas a su vez integradas por partículas nanométricas. En el caso de las imágenes de la probeta basada en sepiolita pura se puede observar una dispersión homogénea de las fibras de sepiolita teniendo mayoritariamente una orientación paralela de las fibras (Fig. III. 23A y 23B), mientras que en el

caso de la organo-heteroestructura SC-TM21C en concentraciones 0,2 y 0,5% se observa una dispersión menos homogénea llegando incluso a dispersarse parte de las nanopartículas de las fibras de sepiolita (Fig. III. 23C y 23D). Por lo tanto, este fenómeno explicaría la obtención de composites con mayor módulo de flexión en el caso de la sepiolita pura. Comparando las probetas basadas en la misma organo-heteroestructura a dos distintas concentraciones en carga, se puede observar que existe una menor desagregación de nanopartículas de las fibras de sepiolita en la probeta preparada con 0,5% en carga de la organo-heteroestructura. Esto podría explicar el menor valor del módulo de flexión debido a la inexistencia de menores agregados independientes de nanopartículas en la resina. En el caso de la probeta basada en la organo-heteroestructura formada por la organosepiolita SC y TMOS en relación 6:1 en concentración 0,2% se observa que existe una mayor agregación de partículas y por lo tanto, una dispersión más eficiente de la misma en la matriz polimérica (Fig. III. 23E y 23F). Como consecuencia se observa una mejora significativa del módulo elástico de flexión (aumento del 11,5% con respecto al polímero no reforzado) a bajas concentraciones de carga.

La figura III.24 muestra una gráfica resumen comparativa de los valores de módulo de flexión (E) de todos los materiales estudiados. El valor de E más alto que se ha obtenido entre los materiales en concentración 0,2% (aproximadamente 3300 MPa) corresponde a la carga obtenida a partir de la organosepiolita SB y TMOS. El valor de E de la matriz polimérica es 2930 MPa, con lo que se obtiene una mejora del 12,7% de las propiedades mecánicas para estos nanocomposites. Si tenemos en cuenta los ensayos realizados con la organo-heteroestructura con relación sílice:sepiolita 6:1, el valor de E más alto se obtiene para una concentración 0,5% (3429 MPa) teniendo una mejora respecto a la matriz polimérica del 16,9%. Aunque la introducción de las cargas apunta a una notable mejora del módulo elástico de flexión de los composites preparados respecto a la matriz polimérica, los valores del esfuerzo máximo soportado se mantienen prácticamente invariables o incluso ligeramente disminuidos. Este efecto se debe probablemente a que, a tan bajas cargas de los agentes de refuerzo, el esfuerzo máximo soportado por los composites sigue siendo controlado por la matriz epoxídica (Tabla III. 9).

Tabla III. 9. Variación del módulo de flexión ($E_{\text{flexión}}$) y del esfuerzo máximo en las probetas a partir de las organo-heteroestructuras preparadas a partir de las distintas proporciones de carga de sepiolita y sílice/sepiolita preparadas a partir de TMOS, así con las organosepiolitas SC y SB y las organo-heteroestructuras basadas en éstas y TMOS, así como de las heteroestructuras obtenidas tras la calcinación de las organo-heteroestructuras.

Carga	$E_{\text{flexión}}$ (MPa)	Mejora (%)	Esfuerzo máximo (MPa)
Resina sin carga	2933	--	112
Sep 0,2%	3031	3,3	111
Sep 0,5%	3019	3,0	110
Sep-TM21 0,2%	3222	9,9	114
Sep-TM21 0,5%	3260	11,2	115
Sep-TM21C 0,2%	3334	13,7	115
SC 0,2%	2985	1,8	103
SC 0,5%	2900	--	101
SC-TM21 0,2%	3228	10,1	108
SC-TM21 0,5%	3096	5,6	105
SC-TM21C 0,2%	3105	5,9	114
SC-TM21C 0,5%	3062	4,4	111
SC-TM61 0,2%	3270	11,5	104
SC-TM61 0,5%	3429	16,9	107
SB 0,2%	3180	8,4	111
SB 0,5%	3079	5,0	109
SB-TM21 0,2%	3306	12,7	116
SB-TM21 0,5%	3116	6,2	111
SB-TM21C 0,2%	3029	3,3	109

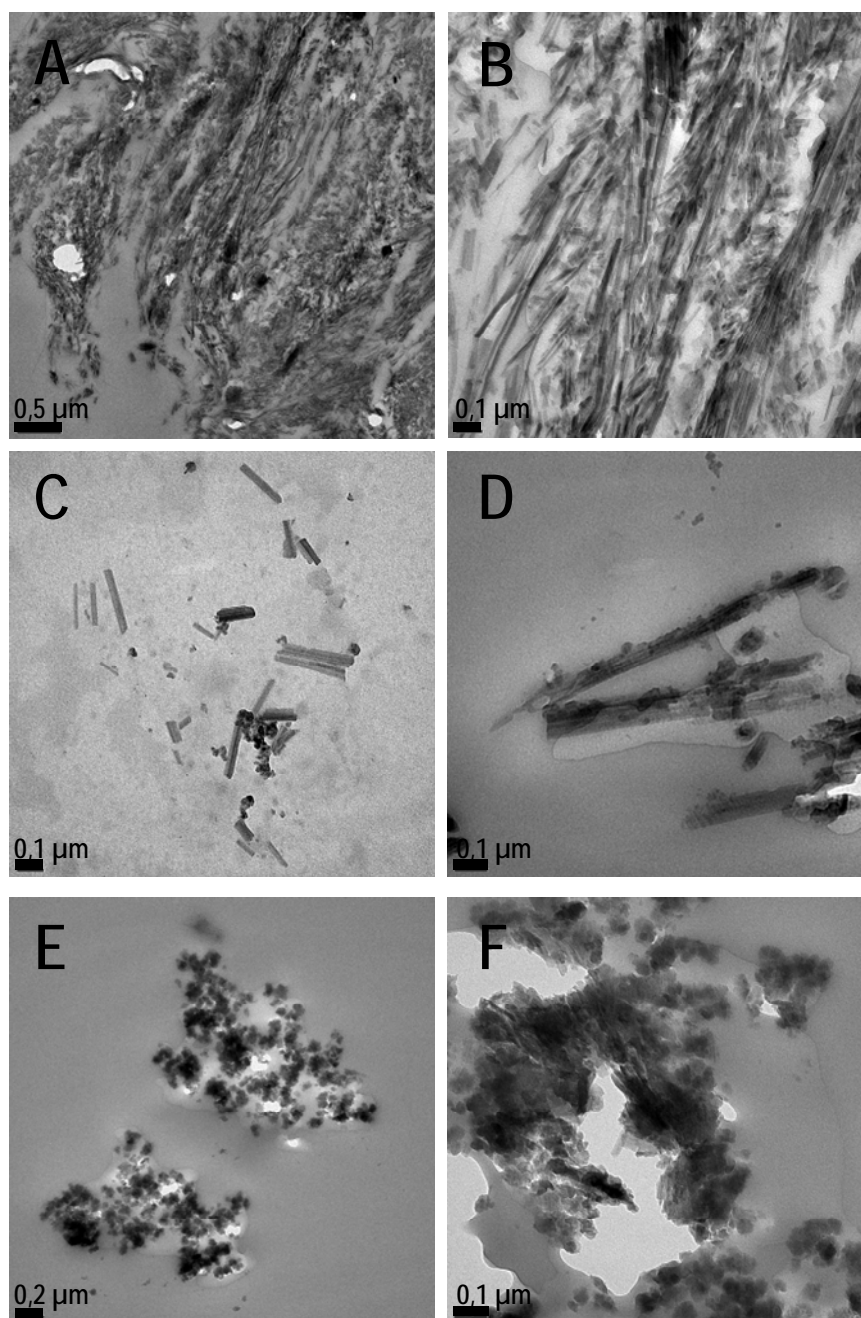


Figura III. 23. Imágenes MET de las probetas basadas en la resina epoxi con las cargas: sepiolita 0,2% (A y B), la organo-heteroestructura SC-TM21 0,2% (C) y 0,5% (D), y de la organo-heteroestructura SC-TM61 0,2% (E y F).

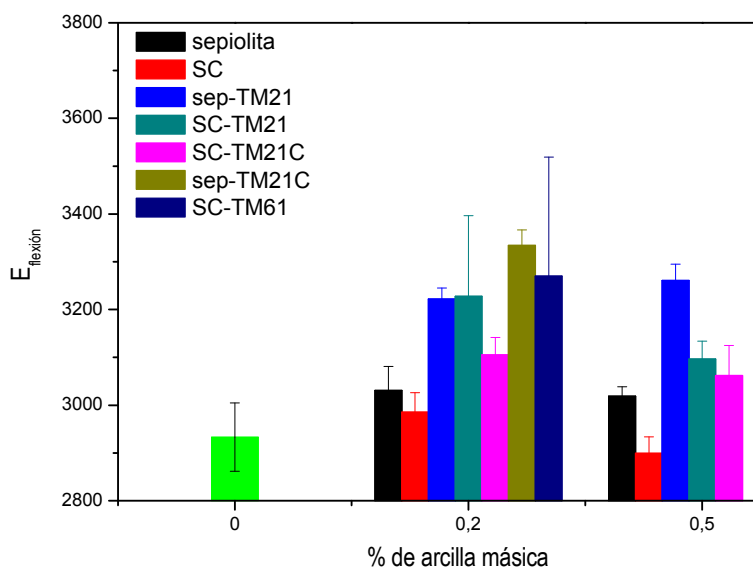


Figura III. 24. Resumen comparativo que muestra los valores del módulo de elasticidad ($E_{\text{flexión}}$) determinados para los materiales compuestos basados en la resina D.E.R.TM 332 (diglicidil éter de bisfenol A) y cargas de sepiolita, material sep-SiO₂, organosepiolitas SB y SC, las organo-heteroestructuras y heteroestructuras de éstas tratadas con TMOS.

Este estudio preliminar muestra la potencial aplicabilidad de estos sistemas y procedimientos para llegar a ellos, para reforzar otro tipo de matrices poliméricas, como por ejemplo las resinas fenólicas o las poliamidas. Además, abre camino a una futura investigación, contemplando la posibilidad de incorporar diversa funcionalidad específica ya sea de tipo eléctrico, óptico o magnético al incorporar nanopartículas que presenten estas propiedades en lugar de nanopartículas de sílice.

CAPÍTULO IV.
HETEROESTRUCTURAS
ZEOLITA/SEPIOLITA

IV. HETEROESTRUCTURAS ZEOLITA/SEPIOLITA

En este capítulo, se ha abordado la preparación de heteroestructuras basadas en la formación de zeolitas sobre las fibras de sepiolita. Para ello, la aproximación empleada se basa en añadir a una suspensión acuosa de la sepiolita un gel precursor de una determinada zeolita y someter al sistema a un tratamiento hidrotermal (Fig. IV.1). El tratamiento hidrotermal se ha variado adoptando diferentes condiciones experimentales; como el tratamiento en estufa convencional manteniendo la mezcla de síntesis por tiempo variable en reactores sin agitación o haciéndolos girar mecánicamente sobre sí mismos. En concreto, en este estudio se han intentado preparar heteroestructuras con dos tipos de zeolita: zeolita A (código estructural LTA) y zeolita ZSM-5 (código estructural MFI) (Baerlocher y col., 2001; <http://www.iza-structure.org> (11/11/09)), dado que su preparación han sido ampliamente estudiadas y que poseen gran interés industrial, especialmente la zeolita ZSM-5 (Sherman, 1999).

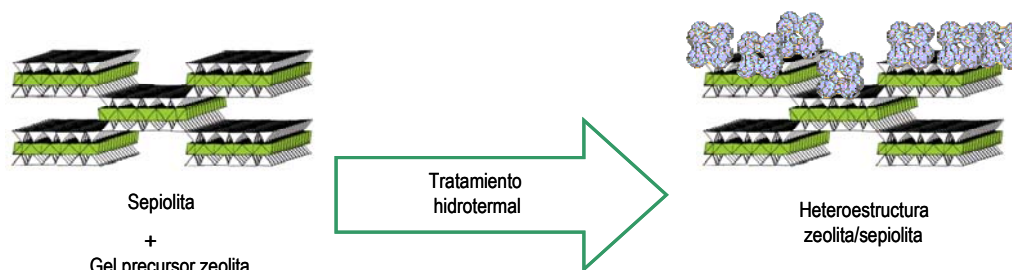


Figura IV. 1. Esquema general de preparación de las heteroestructuras zeolita/sepiolita.

Como ya se ha mencionado anteriormente en la introducción (§ I.1), recientemente ha sido publicado un artículo en el que se prepara zeolita NaY mediante una cristalización *in situ* en presencia de sepiolita. En este caso, este último silicato se emplea como fuente de sílice (Zheng y col., 2010), a diferencia del presente estudio que trata de la preparación de heteroestructuras zeolita/sepiolita manteniendo la integridad estructural de ambos tipos de silicatos.

IV.1. HETEROESTRUCTURAS ZEOLITA A/SEPIOLITA

La composición del gel para la formación de la zeolita A que contiene una relación molar de 3,5 Na₂O : Al₂O₃ : 2SiO₂ : 185 H₂O y con diferentes relaciones Si:sepiolita capaces de dar heteroestructuras zeolita A/sepiolita 2:1 y 4:1 ha sido abordado tal y como se describe en la parte experimental (§ II.2.3.c.1.), realizando el tratamiento hidrotermal en modo estático (Davis, 1993). La zeolita A ha sido también sintetizada en las mismas condiciones al objeto de tener un blanco para comparar, teniendo composición ideal Na₉₆(Si₉₆Al₉₆O₃₈₄)·216H₂O y grupo espacial *Fm-3c*.

La formación de zeolita A se comprueba mediante DRX en muestras en polvo. En la figura IV.2 se muestran los difractogramas de la sepiolita de partida y de los diferentes materiales zeolita A/sepiolita preparados con distintas proporciones en sepiolita, así como el de la zeolita A obtenida en las mismas condiciones de tratamiento hidrotermal. Como podemos observar por el difractograma de la zeolita A pura, en las condiciones de síntesis empleadas se ha formado la zeolita y la posición e intensidad relativa de todos los picos están de acuerdo con los descritos en la literatura (Treacy y col., 1996). En los difractogramas de los materiales se detecta la presencia de los picos característicos de la zeolita A. La reflexión (110) característica de la sepiolita a 1,17 nm está solapada con uno de los picos característicos de la zeolita A, pero se puede apreciar que dicho pico aumenta de intensidad con relación a los demás respecto a la zeolita pura, mostrando así la contribución adicional del pico característico de la sepiolita.

Mediante microscopía electrónica de barrido (MEB) se observa que la zeolita pura (Fig. IV.3A y B) está formada por cristales cúbicos de 2-3 μm de lado con tamaños bastante homogéneos. Los materiales zeolita A/sepiolita preparados a partir de mezclas de precursores para dar una composición relativa 2:1 y 4:1 (Fig. IV.3C y D, y IV.3E y F, respectivamente) están también formados por cristales en forma de cubo con lados de 2 μm, pero donde las caras muestran la presencia de fibras de sepiolita. Comparando los materiales obtenidos con diferentes mezclas de relación Si:sepiolita, se observa que al ir aumentando la cantidad de precursor de la zeolita A el material resultante presenta un menor recubrimiento por fibras de sepiolita. En cualquier caso parece evidente que no se ha conseguido recubrir las fibras de sepiolita con cristales de zeolita A, sino a la inversa, crecer cristales de zeolita A que incorporan fibras de sepiolita.

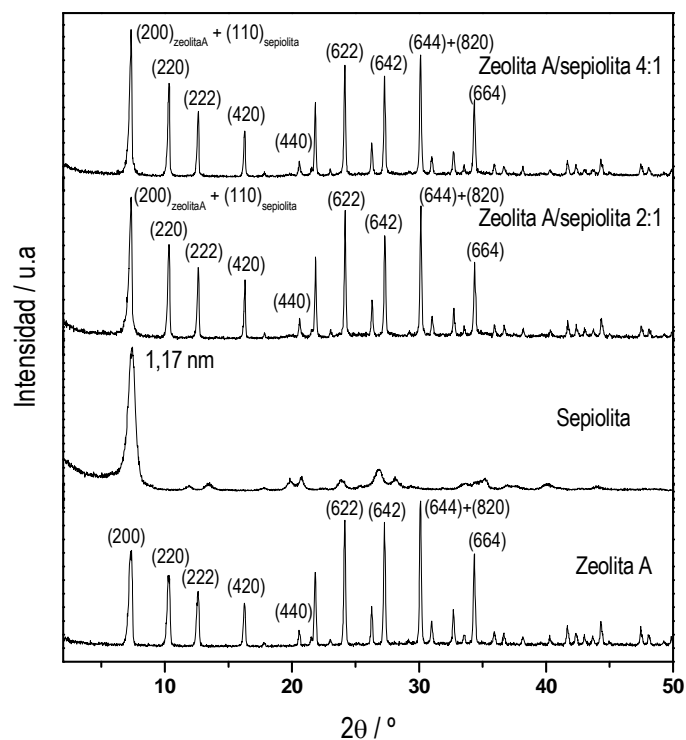


Figura IV. 2. Difractogramas de RX de la sepiolita de partida, de la zeolita A, y de los materiales zeolita A/sepiolita preparados con las relaciones Si:sepiolita 2:1 y 4:1 en un tratamiento hidrotermal a 95°C durante 4 horas sin agitación.

Esta primera aproximación utilizada ha permitido comprobar que en las condiciones de síntesis hidrotermales comúnmente empleadas para preparar zeolita A es posible incorporar sepiolita. Sin embargo y pese a que se comprueba la formación de la zeolita A, no se ha conseguido formar las heteroestructuras zeolita A/sepiolita deseadas, debido a que el tamaño de los cristales de zeolita formados tienen un tamaño relativo demasiado grande, sin que se consiga controlar su crecimiento sobre la superficie de las fibras de la sepiolita.

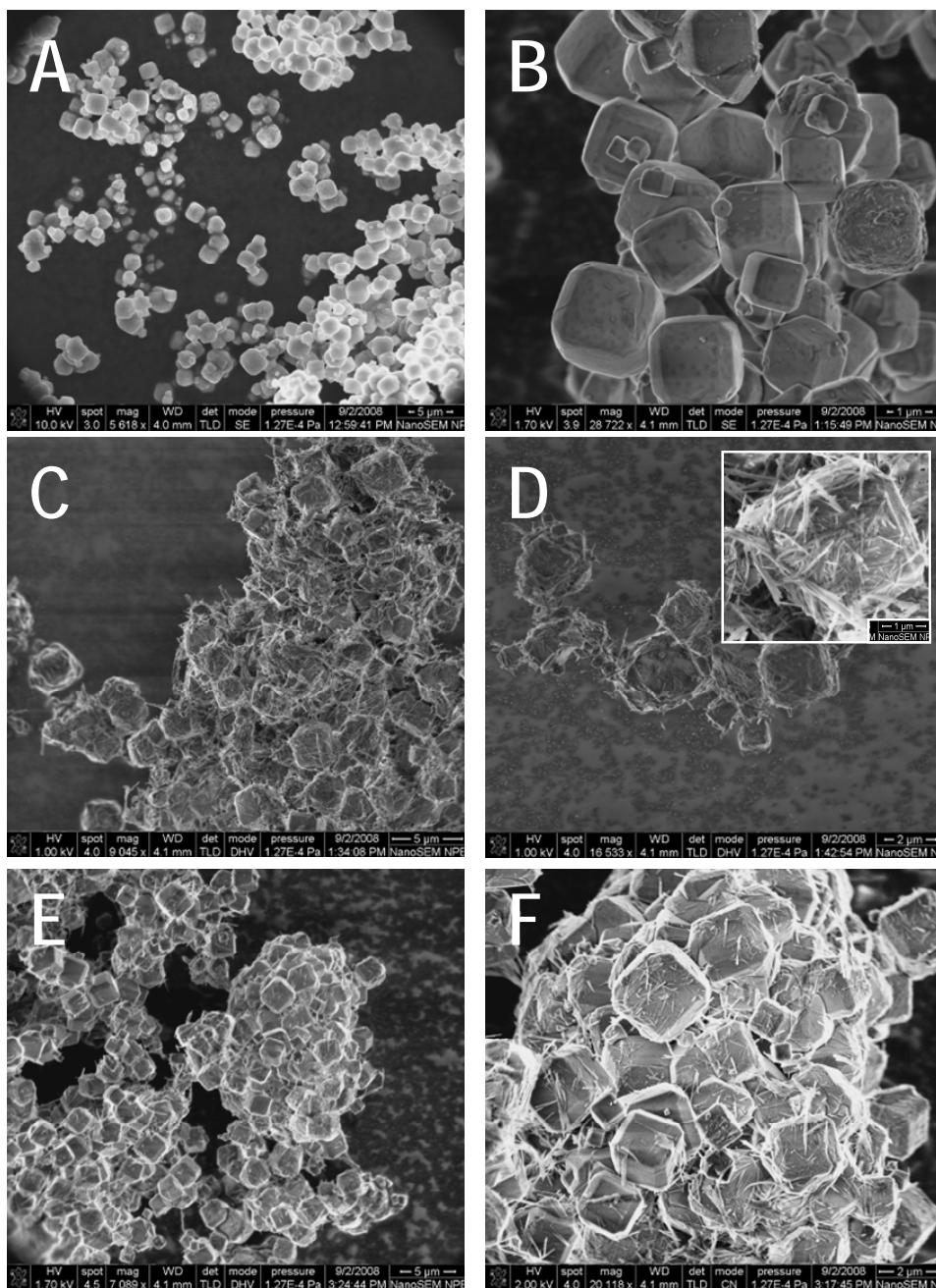


Figura IV. 3. Imágenes de MEB de zeolita A (a y b), material zeolita A/sepiolita 2:1 (c y d) y material zeolita A/sepiolita 4:1 (e y f) obtenidos por tratamiento hidrotermal a 95°C durante 4 horas sin agitación.

IV.2. HETEROESTRUCTURAS ZEOLITA ZSM-5/SEPIOLITA

La composición de una zeolita MFI puramente silícea preparada con tetrapropilamonio puede expresarse como $(\text{Si}_{96}\text{O}_{192}) \cdot 4(\text{C}_3\text{H}_7)_4\text{NOH}$, si bien los aniones OH^- que aparecen en la fórmula para compensar la carga de los cationes no existen como tal y la carga negativa se debe a defectos de conectividad entre tetraedros, $\text{Si-O}^- \text{HO-Si}$ (Koller y col., 1995). Esta zeolita

cristaliza en el grupo espacial *Pnma*. Se han preparado heteroestructuras ZSM-5/sepiolita utilizando tres aproximaciones de síntesis.

IV.2.1. Preparación de heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita por el método 1

En una primera aproximación se ha seguido el método de Mark E. Davis (Davis, 1993) utilizando una composición del gel para la formación de la zeolita que contiene una relación molar de 2,0 TPABr : 10 C₄H₁₀N₂ (piperazina) : 20 SiO₂ : 1000 H₂O preparada a partir de los precursores que se indican en la parte experimental (§ II.2.3.c.2., método 1). La mezcla de reacción contiene además, 0,18 g de sepiolita que es previamente suspendida en el agua contenida en la composición del gel. Se sometió al conjunto a un tratamiento hidrotermal con agitación mecánica por rotación sobre sí mismo del reactor (60 r.p.m.) a 150°C durante 3 días a fin de formar heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita con relaciones Si:sepiolita 0,3:1, 0,5:1, 1:1, 2:1, 5:1 y 7:1. A efectos comparativos se ha obtenido mediante el mismo tratamiento hidrotermal (150°C, 3 días) una zeolita ZSM-5 pura.

Al igual que en el caso anterior la formación de zeolita ZSM-5 se comprueba mediante DRX en muestras en polvo. En la figura IV.4 se muestran los difractogramas de la zeolita ZSM-5 pura preparada a partir de las mismas condiciones, el patrón simulado de ésta misma zeolita y a modo de ejemplo el material zeolita ZSM-5/sepiolita con relación Si:sepiolita 7:1. Como podemos observar por los difractogramas de la zeolita ZSM-5 pura y el patrón simulado, en las condiciones de síntesis empleadas se ha formado la zeolita ZSM-5 y la posición e intensidad relativa de todos los picos están de acuerdo con los descritos en la literatura (Treacy y col., 1996). En los difractogramas del material se detecta la presencia de los picos característicos de la zeolita ZSM-5, así como la reflexión (110) característica de la sepiolita a 1,17 nm en menor intensidad debido a la menor cantidad relativa presente en el material obtenido. También podemos observar que la zeolita ZSM-5 preparada por el mismo tratamiento hidrotermal no es totalmente cristalina sino que contiene parte amorfa mientras que en el caso del material Si:sepiolita 7:1, la zeolita es más cristalina. Este hecho sugiere que la presencia de la sepiolita en la mezcla de reacción ayuda a la nucleación de la zeolita ofreciendo sitios para el inicio de crecimiento de ésta.

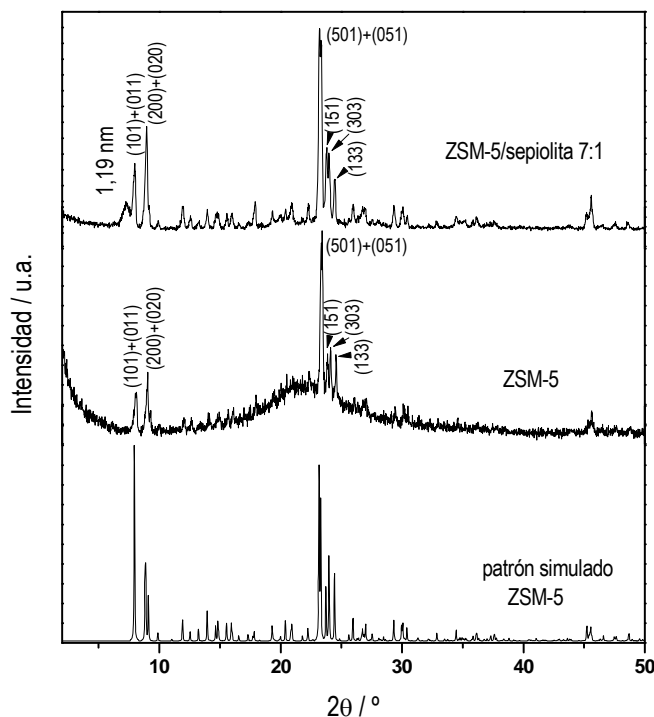


Figura IV. 4. Difractogramas de RX del patrón simulado de la zeolita ZSM-5, zeolita ZSM-5 pura sintetizada en las mismas condiciones hidrotermales y el material ZSM-5/sepiolita 7:1 obtenido mediante tratamiento térmico a 150°C durante 3 días con agitación (60 r.p.m.).

Mediante MEB se observa que la zeolita ZSM-5 pura (Fig. IV.5A y B) presenta además de cristales unos agregados de sílice amorfa, como ya se observó mediante DRX, mientras que en el caso del material ZSM-5/sepiolita 7:1 (Fig. IV.5C, D, E y F) se aprecia la presencia de cristales prismáticos con el hábito característicos de la zeolita ZSM-5 que, nuevamente muestran la presencia de fibras de sepiolita asociadas. La formación de zeolita ZSM-5 más cristalina en el caso de que la mezcla de reacción contenga sepiolita se había comprobado en el estudio mediante DRX y la microscopía parece apuntar a que se incorporan las fibras de sepiolita en los cristales de la zeolita ZSM-5. Sin embargo, en este caso, tampoco se han logrado preparar las heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita que se buscaban ya que nuevamente se obtiene una zeolita formada por grandes cristales en los que se incorpora la sepiolita y no a la inversa.

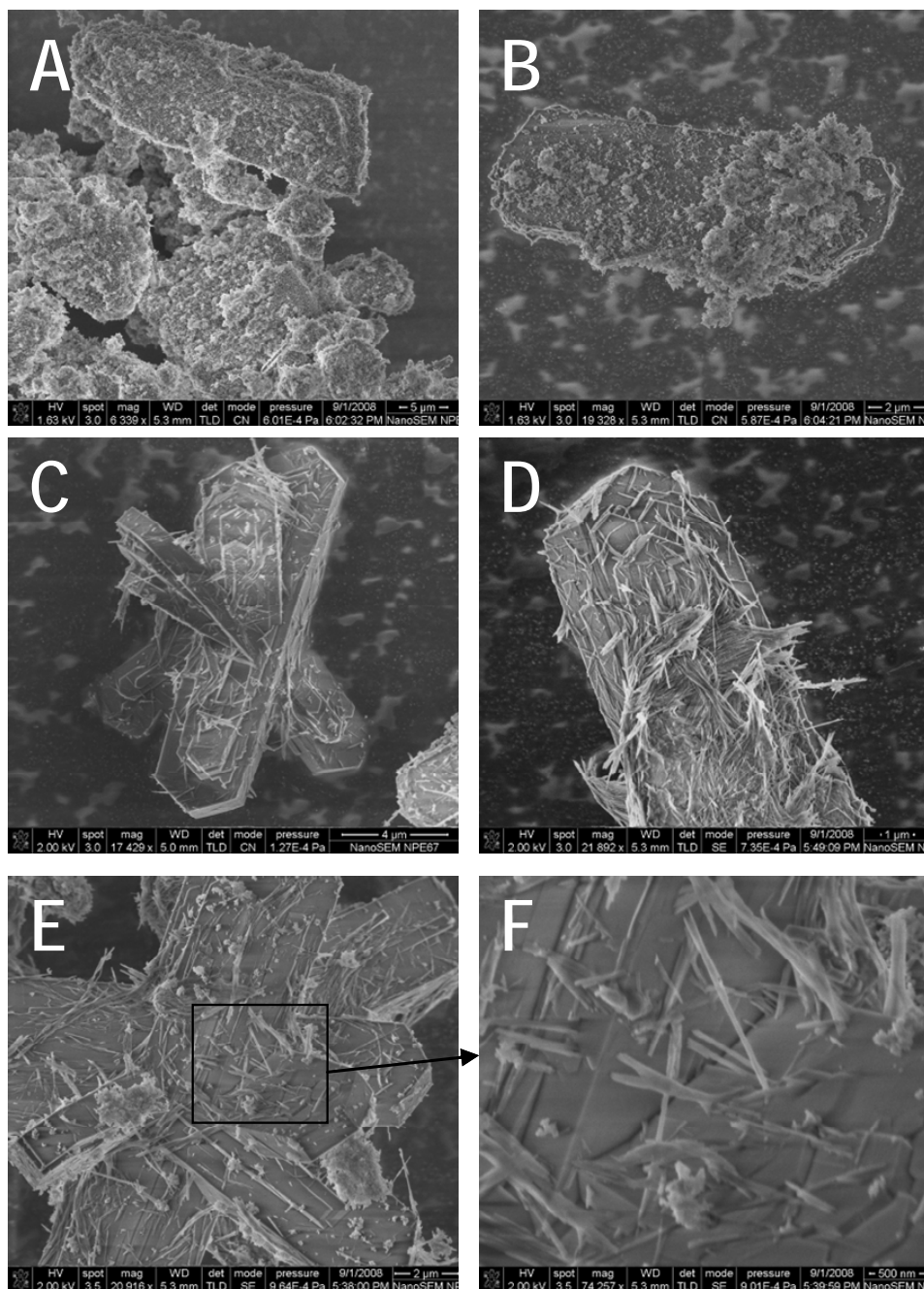


Figura IV. 5. Imágenes de MEB de zeolita ZSM5 pura (A y B), y el material ZSM-5/sepiolita 7:1 (C, D, E y F) preparados mediante tratamiento térmico a 150°C durante 3 días con agitación (60 r.p.m.).

IV.2.2. Preparación de heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita por el método 2

Como con el método anterior no se ha conseguido la preparación de heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita debido al gran tamaño de los cristales, en una segunda aproximación lo que se pensó fue en la utilización de una sepiolita modificada con el organosilano bromuro de N-trimetoxisililpropiltri-N,N,N-tri-nbutilamonio (TBAS) que puede actuar como agente director de

estructura sobre las fibras de la sepiolita para favorecer el crecimiento de los cristales de zeolita ZSM-5 alrededor (Fig. IV.6).

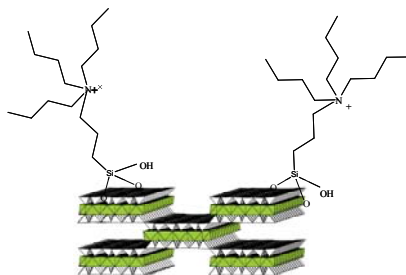


Figura IV. 6. Representación esquemática de la modificación de la sepiolita con el organosilano bromuro de N-trimetoxisililpropiltri-N,N,N-tri-nbutilamonio (TBAS).

La idea es que la sepiolita tenga anclado el grupo y sobre él se genere primero una monocapa de SiO_2 que sirva como punto de iniciación a la nucleación para en un paso posterior formar la zeolita sobre dicha monocapa. Así, en una primera etapa se coloca la organo-sepiolita sep-TBAS (§ II.2.2.a.2) en una suspensión con la cantidad de SiO_2 necesaria para formar una monocapa guardando la relación de 4 moléculas de TBAS por cada 96 moléculas de SiO_2 (Flanigen y col., 1978) y que $\text{Na}_2\text{O}/\text{H}_2\text{O}$ sea como la composición molar del gel 3,4 TBABr : 5,6 Na_2O : 43 SiO_2 : 1675 H_2O (Li y col., 1994) con agitación (60 r.p.m.) a 150°C . Previamente se ha determinado la cantidad de TBAS anclado sobre las fibras de sepiolita conociendo la cantidad de nitrógeno presente mediante el análisis químico CHN (4,72% C; 2,20% H; 0,19% N). A partir del porcentaje de nitrógeno se determina que la cantidad de TBAS presente en la sepiolita modificada es 13,6 mmoles de TBAS por cada 100g de sepiolita modificada. El tratamiento hidrotermal se llevo a cabo a tiempo variable de 1, 2 y 3 semanas, obteniendo entonces los materiales denominados sep-TBAS-Si1, sep-TBAS-Si2 y sep-TBAS-Si3, respectivamente.

También para confirmar la modificación de la sepiolita se ha utilizado la espectroscopia IR (Fig. IV.7A) comparando los espectros de la sepiolita de partida y la organosepiolita. Sólo se muestra la zona del espectro entre 3000 y 2800 cm^{-1} que es donde aparecen las bandas asociadas a la modificación ya que el resto del espectro permanece inalterado. En esta zona se observan las bandas a 2972, 2942 y 2881 asignadas a las vibraciones de tensión ν_{CH} del organosilano TBAS.

Los difractogramas de DRX de los productos sep-TBAS-Si1, sep-TBAS-Si2 y sep-TBAS-Si3 obtenidos en la primera etapa por tratamiento hidrotermal para formar la monocapa a distintos tiempos de reacción se muestran junto con el de la sepiolita modificada (sep-TBAS) y el patrón

de la zeolita ZSM-5 en la figura IV.7. Se observa como cambia el difractograma de la sepiolita cuando es tratada en el medio alcalino necesario para poder formar la monocapa de SiO_2 . Se aprecia un desplazamiento del pico (110) a 1,28 nm, y la aparición de otros picos de reflexión intensos a 0,47, 0,36 y 0,29 nm ausentes en la sepiolita pura. Estos picos se corresponden con los de la loughlinita, también conocida como sepiolita-Na natural (Fahey y col., 1960). También se puede sugerir la aparición de unos indicios de picos de muy poca intensidad en las zonas características de picos asociados al crecimiento de zeolita ZSM-5 (Treacy y col., 1996). Se comprueba que la intensidad de los picos aumenta con el tiempo de reacción mostrando que en estas condiciones está creciendo la zeolita ZSM-5.

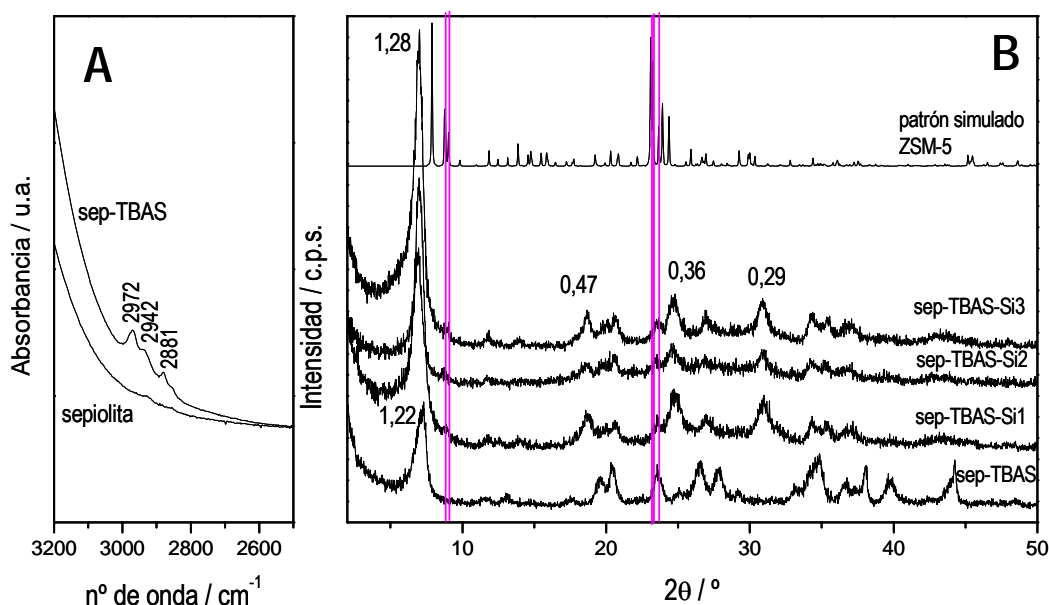


Figura IV. 7. A) Espectro de IR de la sepiolita de partida y la sepiolita modificada con el TBAS, sep-TBAS y B) difractogramas de la sepiolita modificada sep-TBAS, el patrón simulado de la zeolita ZSM-5 y los productos obtenidos en la primera etapa sep-TBAS-Si1, sep-TBAS-Si2 y sep-TBAS-Si3 preparados por tratamiento hidrotermal bajo agitación mecánica (150°C a 60 r.p.m.) a distintos tiempos, 1, 2 y 3 semanas, respectivamente.

Cuando estos productos son observados mediante MEB se observan diferencias en función del tiempo de tratamiento. Así, en el producto obtenido después de una semana de tratamiento hidrotermal (sep-STBAS-Si1) se observa que existen dos aspectos distintos, uno que son cristales de zeolita ZSM-5 recubiertos por una fracción amorfa (Fig. IV.8A), mientras que en el caso del producto obtenido después de dos semanas de tratamiento hidrotermal (sep-TBAS-Si2) se observa la formación de grandes cristales de zeolita ZSM-5 con fibras de sepiolita asociadas a los cristales (Fig. IV.8B). Esto puede sugerir que el organosilano se ha desprendido de la sepiolita ya que el único agente director de estructura presente es el TBAS y si continuase anclado se habría formado la monocapa deseada alrededor de las fibras de sepiolita. Por último

en el caso del producto obtenido después de tres semanas (sep-TBAS-Si3) no se observa la presencia de cristales de zeolita ZSM-5, sino fibras de sepiolita cementadas entre ellas (Fig. IV.8C).

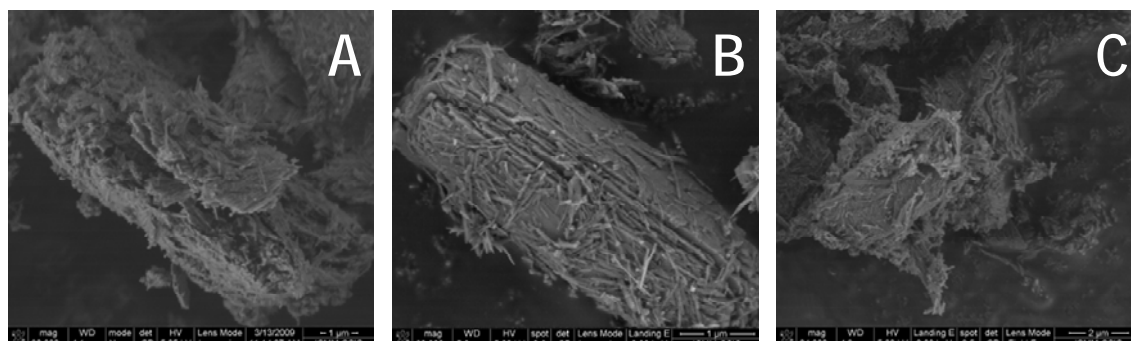


Figura IV. 8. Imágenes de MEB de los productos sep-TBAS-Si1 (A), sep-TBAS-Si2 (B) y sep-TBAS-Si3 (C) obtenidos mediante tratamiento hidrotermal (150° a 60 r.p.m.) durante un tiempo de reacción variable.

Después de esta primera etapa en la que se ha intentado (infructuosamente) crecer una monocapa, se han empleado estos productos por separado en una segunda etapa, donde se produce la formación de la zeolita, usando una composición molar del gel 3,4 TBABr : 5,6 Na₂O : 43 SiO₂ : 1675 H₂O (Li y col., 1994). Para ello, se ha mezclado cada producto obtenido en la etapa anterior con una disolución conteniendo los precursores (TBABr, NaOH y SiO₂ en agua bidestilada) para la formación de la zeolita en condiciones hidrotermales a 150°C durante 1 semana con agitación mecánica (60 r.p.m.) (§ II.2.3.c.2., método 2). Transcurrido este tiempo de reacción se han obtenido tres materiales distintos, sep-TBAS-Si1 –ZSM5, sep-TBAS-Si2-ZSM5 y sep-TBAS-Si3-ZSM5.

Mediante DRX se ha podido observar que en los tres materiales obtenidos se confirma el crecimiento de cristales de ZSM-5 debido a que aparecen en ellos los picos característicos de la zeolita MFI (Treacy y col., 1996), siendo un poco más intensos en el caso del material que provenía del producto sep-TBAS-Si2 donde ya por MEB se observaba formación de las zeolitas tipo ZSM-5 (Fig. IV.9).

Mediante MEB se ha observado el aspecto de los cristales de zeolita ZSM-5 (Fig. IV.10) que es diferente al de los materiales obtenidos por el método anterior (§ IV.2.1), variando en el agente director de estructura, TBAS y TBABr. Esto efecto ya se aprecia en el producto sep-TBAS-Si2 obtenido en la primera etapa para intentar la formación de la monocapa. En los materiales finales sep-TBAS-Si1-ZSM5, sep-TBAS-Si2-ZSM5 y sep-TBAS-Si3-ZSM5 obtenidos de la segunda etapa también se observa la formación de la zeolita ZSM-5. En todos los casos,

se observan las fibras de sepiolita bien dispersas a lo largo de todo el material, asociadas a las zeolitas formadas.

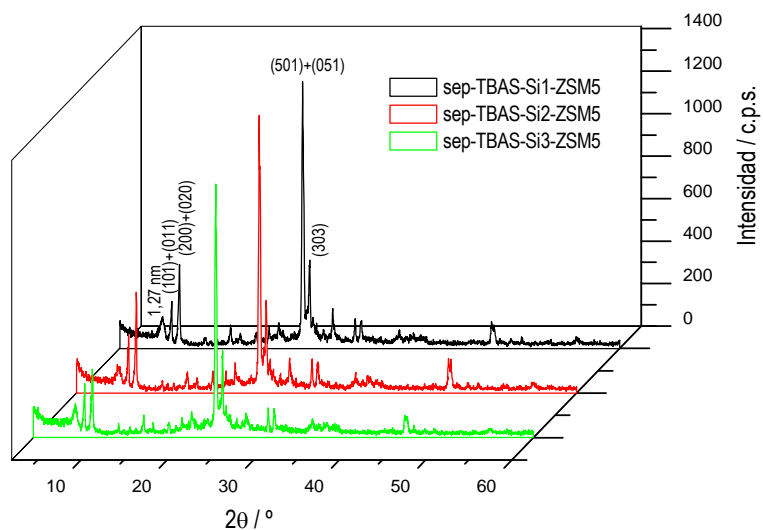


Figura IV. 9. Difractogramas de RX de los materiales sep-TBAS-Si1-ZSM5, sep-TBAS-Si2-ZSM5 y sep-TBAS-Si3-ZSM5 preparados a partir de los productos sep-TBAS-Si1, sep-TBAS-Si2 y sep-TBAS-Si3.

Como conclusión hay que decir que con este método tampoco se ha logrado la preparación de heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita deseadas ya que nuevamente se obtiene una zeolita de grandes cristales en los que las fibras de sepiolita entran a formar parte, incorporándose a los mismos.

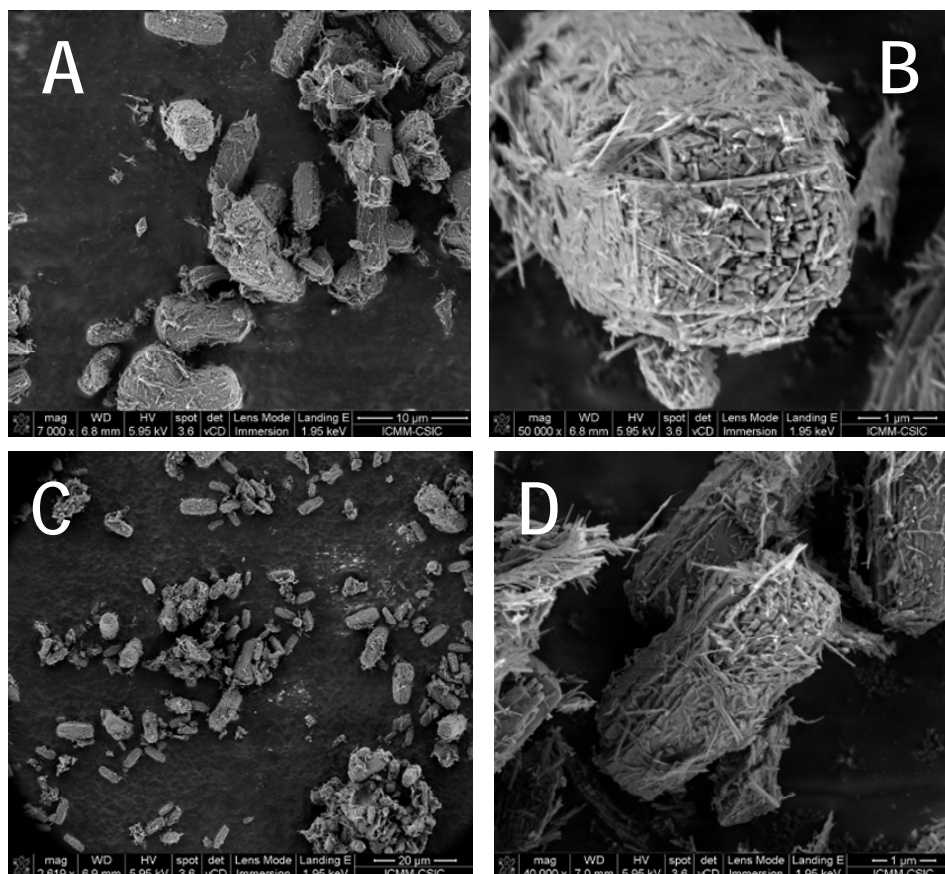


Figura IV. 10. Imágenes de MEB de los materiales sep-TBAS-Si1-ZSM5 (A y B) y sep-TBAS-Si2-ZSM5 (C y D).

IV.2.3. Preparación de heteroestructuras zeolita ZSM-5/sepiolita por el método 3

Como tercera aproximación y dado que el problema parece ser siempre la tendencia a formarse zeolitas con gran tamaño de cristal, se decidió abordar la síntesis de zeolitas con tamaño de cristal nanométrico. Para ello se ha utilizado la aproximación descrita por Persson y col. (Persson y col., 1994), donde se emplea como gel precursor de la nanozeolita ZSM-5 (nZSM5) uno de composición: 9 TPAOH : 0,1Na₂O : 25SiO₂ : 480H₂O : 100 EtOH. Nuevamente aquí se prepara un blanco de la zeolita nZSM-5 pura y la formación de heteroestructuras nZSM5/sepiolita con diferentes concentraciones relativas. En concreto se ha usado un 1%, 3% y 5% en peso de sepiolita presente en el volumen total de agua del gel de reacción. La reacción hidrotermal se lleva a cabo a 100°C durante 30 horas sin agitación en una estufa como se indica en la parte experimental (§ II.2.3.c.2., método 3).

La DRX en polvo confirma la obtención de la zeolita nZSM-5 en las heteroestructuras después del tiempo de reacción elegido (Fig. IV.11). Se observa en el difractograma de la zeolita nZSM-5 pura la presencia de todos los picos característicos de la estructura buscada

apareciendo en la posición con la intensidad relativa esperada de acuerdo con lo descrito en la literatura (Treacy y col., 1996). En los difractogramas de los materiales nZSM5/sepiolita se observan además de los picos característicos de la zeolita ZSM-5, el pico de la reflexión (110) de la sepiolita a 1,22 nm.

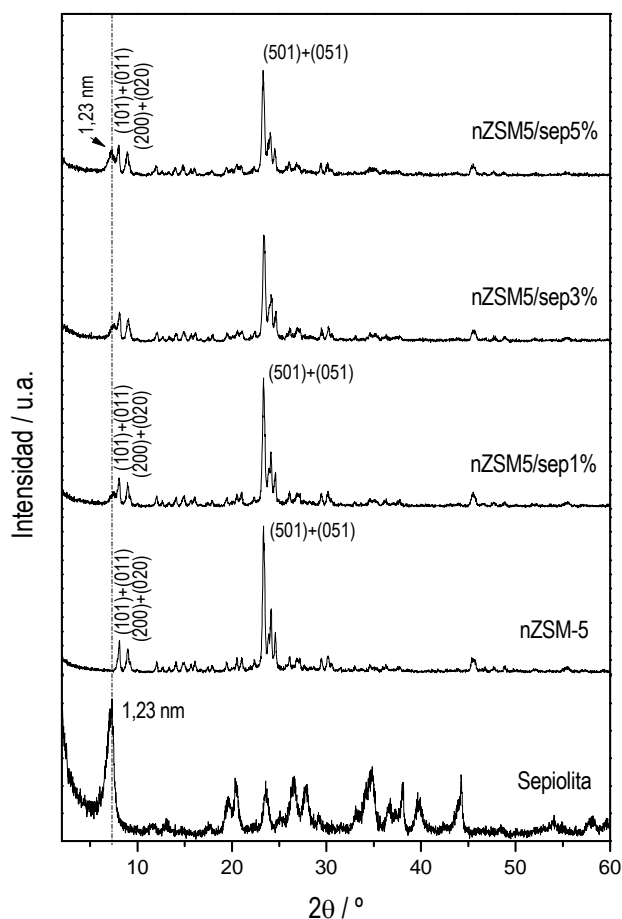


Figura IV. 11. Difractogramas de RX de la sepiolita de partida, la nZSM-5 pura y los materiales nZSM5/sepiolita con distinta cantidad de sepiolita presente.

Mediante MEB se observa el aspecto de la nZSM-5 pura y de los materiales nZSM5/sepiolita con distintos contenidos en sepiolita (Fig. IV.12). En la figura IV.12A se muestran las imágenes de la nZSM-5 pura que está formada por aglomeraciones uniformes de cristales casi esféricos de unos 125 nm de diámetro, confirmando que en las condiciones de síntesis empleadas se forma zeolita ZSM-5 de tamaño nanométrico. Además, en el caso de la formación de la zeolita en presencia de las fibras de sepiolita (Fig. IV.12B, C y D) se comprueba que igualmente se forman cristales nanométricos de la zeolita de unos 190 nm de diámetro y de similar aspecto que los cristales de la zeolita pura. Estos cristales se localizan sobre las fibras de sepiolita. Comparando los diferentes materiales entre sí, se observa que al aumentar la cantidad de sepiolita presente

en la mezcla de reacción el material formado posee una cantidad de este silicato más adecuada para que las nanopartículas de zeolita recubran sus fibras en lugar de agregarse a ellas.

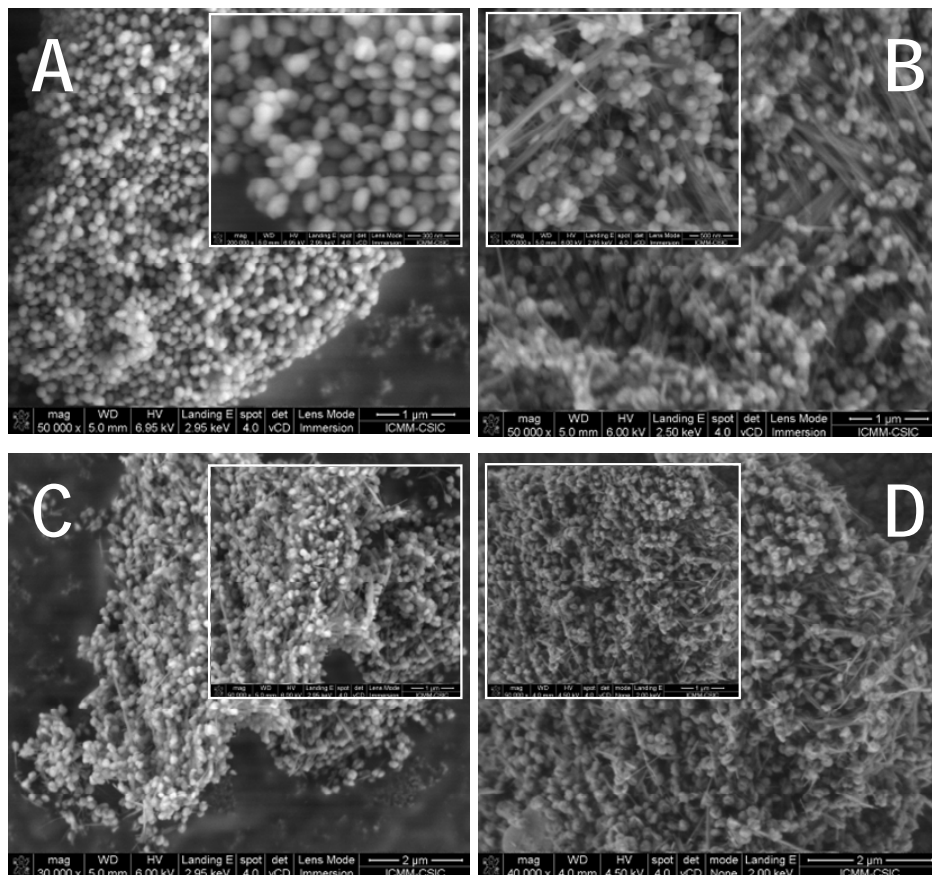


Figura IV. 12. Imágenes de MEB de la nZSM-5 pura (A) y de los materiales nZSM5/sep1% (B), nZSM5/sep3% (C) y nZSM5/sep5% (D).

Los rendimientos de zeolita obtenidos en función de la sílice que se incorpora en la mezcla de reacción inicial (Tabla IV.1) en cada heteroestructura nZSM5/sepiolita, así como en la obtención de la zeolita nZSM-5 pura varían en función a la eficiencia de la separación. Las heteroestructuras han sido recuperadas por filtración, teniendo en el caso de éstas con menor cantidad de sepiolita, nZSM5/sep1% y nZSM5/sep3%, pérdidas en el filtrado debido a que al tener menor cantidad de sepiolita la cantidad de zeolita retenida es menor. Como consecuencia en el caso de un 1% en sepiolita la pérdida de zeolita es mayor (líquido de filtrado más blanquecino) que en el caso del 3% en sepiolita. Sin embargo, en el caso de la heteroestructura con 5% en sepiolita, nZSM5/sep5% no se producen pérdidas en el filtrado (líquido de filtrado sin color) debido a que toda la zeolita presente en la heteroestructura está asociada a las fibras de sepiolita impidiendo su pérdida. No es posible recuperar la zeolita nZSM-5 pura mediante filtrado debido a su pequeño tamaño de cristal, por lo que se recupera por centrifugación, siendo un

proceso más tedioso y no siendo posible su recuperación completa debido a las limitaciones del sistema de centrifugación utilizado (10200 r.p.m, 15 minutos a 20°C), quedando restos en el líquido sobrenadante.

Tabla IV. 1. Presencia de sepiolita en la mezcla de reacción y rendimientos en la obtención de la nZSM-5 pura y de las diferentes heteroestructuras nZSM5/sepiolita con diferentes cantidades de sepiolita presente en el medio de reacción.

Muestra	sepiolita/ mezcla de síntesis (% en peso)	zeolita/ sílice (% en peso)	zeolita/ mezcla de síntesis (% en peso)
nZSM-5 pura	--	76,0 ^a	5,0 ^a
nZSM5/sep1%	0,4	33,1 ^b	2,3 ^b
nZSM5/sep3%	1,2	75,5 ^b	5,1 ^b
nZSM5/sep5%	1,9	77,8	5,3
nZSM5/sep5%rot	1,9	80,3	5,3

^a recuperado por centrifugación (10200 r.p.m., 15 minutos a 20°C)

^b filtrado blanquecino

La caracterización mediante espectroscopía FTIR de las distintas heteroestructuras nZSM5/sepiolita preparadas (Fig. IV.13) permite identificar las vibraciones características de la red de la zeolita nZSM-5 pura. De acuerdo con la correlación FKS (Flanigen, 1976) en el espectro de la zeolita nZSM-5 pura aparecen las bandas centradas a 1220 cm⁻¹ y 1098 cm⁻¹ que pueden ser asignadas a las vibraciones de tensión Si-O asimétricas interna y externa, respectivamente, de los tetraedros SiO₄. Las vibraciones $\nu_{\text{Si-O}}$ simétricas aparecen a 796 cm⁻¹ y se observa además una banda a 985 cm⁻¹, atribuida a las vibraciones de tensión $\nu_{\text{Si-O}}$ de los grupos Si-OH o Si-O- M⁺ (Koller y col., 1995) asociada a la presencia de “defectos de conectividad” entre tetraedros en el material original. Las bandas que aparecen a 551 y 453 cm⁻¹ se asocian a las vibraciones de deformación de los enlaces O-Si-O y Si-O-Si. En los espectros de las heteroestructuras, se aprecia que las bandas relacionadas con la presencia de la zeolita ZSM-5, son mucho más intensas que las bandas asociadas a la sepiolita. En este caso, las bandas de vibración características de la sepiolita entre 1400 y 600 cm⁻¹ (Perraki y Orfanoudaki, 2008) se encuentran solapados por las bandas de la zeolita. A medida que va aumentando la cantidad de sepiolita presente en la heteroestructura se observa una banda muy solapada entre la banda de 1099 y 982 cm⁻¹, centrada aproximadamente a 1022 cm⁻¹ que podría estar asociada

con la banda de tensión característica de enlace Si-O de mayor intensidad habitualmente observada en la sepiolita a 1021 cm^{-1} .

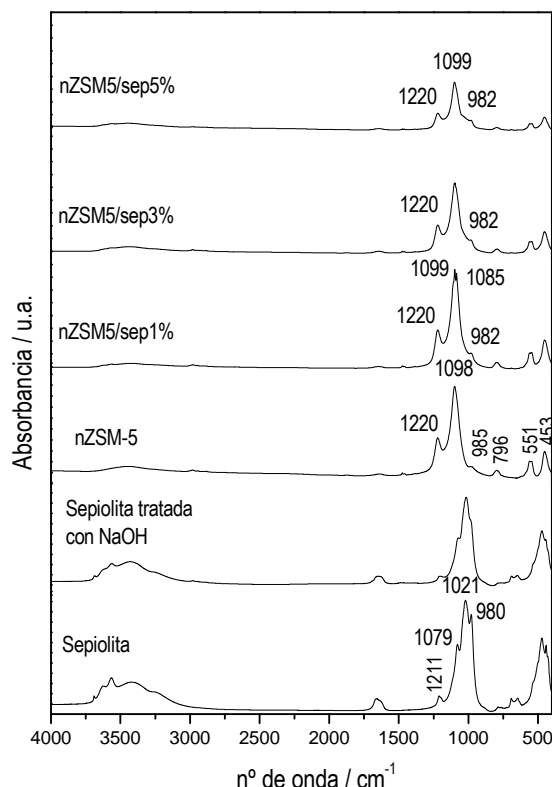


Figura IV. 13. Espectros de FTIR en KBr de la sepiolita, de la sepiolita tratada en el medio NaOH/H₂O, de la zeolita nZSM-5 pura y de las diferentes heteroestructuras con distintas proporciones en sepiolita.

Con la intención de obtener una mejor homogeneización del sistema para la formación de la heteroestructura nZSM5/sep5% se llevo a cabo la reacción en una estufa que, en este caso, permite que el reactor gire sobre sí mismo a 60 r.p.m. provocando la agitación de la mezcla de reacción (§ II.2.3.c.2., método 3). La heteroestructura obtenida en estas condiciones se ha denominado nZSM5/sep5%rot.

Mediante la técnica de DRX (Fig. IV.14) se confirma la formación de la zeolita ZSM-5 y que prácticamente no existe ninguna diferencia con el difractograma de la heteroestructura nZSM5/sep5%. El rendimiento de la reacción es sólo ligeramente superior al obtenido en la preparación de la heteroestructura obtenida en condiciones hidrotermales sin agitación (Tabla IV.2). Sin embargo, mediante MEB (Fig. IV.15) se comprueba que el empleo de agitación da lugar a una heteroestructura más homogénea tanto en el tamaño de las nanopartículas de zeolitas como en la distribución de las mismas sobre las fibras de sepiolita.

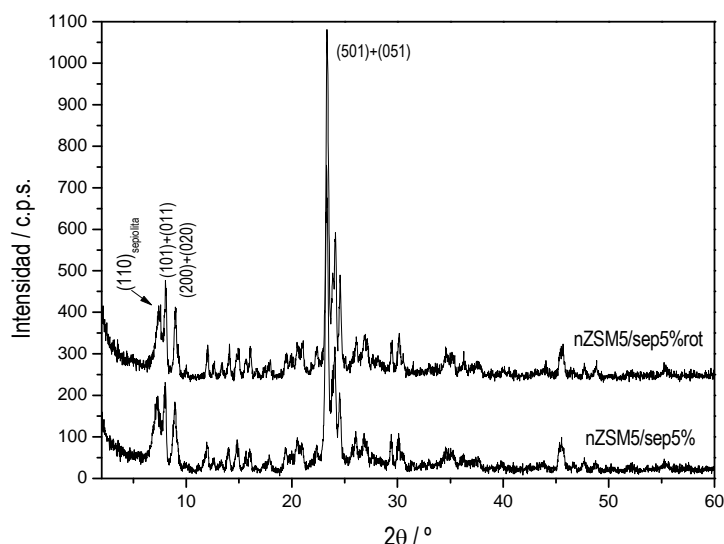


Figura IV. 14. Difractogramas de RX de las heteroestructuras nZSM5/sepiolita preparadas por síntesis hidrotermal a 100°C durante 30 horas sin agitación, nZSM5/sep5%, y con agitación (60 r.p.m.), nZSM5/sep5%rot.

Dado que en las heteroestructuras preparadas está aún presente el agente director de estructura (TPA⁺) y hay que eliminarlo, se ha estudiado el comportamiento térmico de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot mediante ATD y TG en un flujo de aire dinámico (100ml/min). En las curvas TG y ATD de la sepiolita (Brigatti y col., 2006) se distinguen tres zonas características asociadas a la pérdida del agua adsorbida en la superficie y el agua zeolítica (pico endotérmico a $T < 300^{\circ}\text{C}$), de las moléculas de agua de dentro de los canales (dos picos endotérmicos entre $300\text{--}600^{\circ}\text{C}$), y la deshidroxilación de la estructura para transformarse en proto-enstatita ($\sim 830^{\circ}\text{C}$). Asociado a estos procesos, la curva TG de la sepiolita muestra pérdidas de masa a temperaturas menores de 300°C y entre 300 y 600°C , relacionadas con la desorción del agua zeolítica y del agua coordinada tanto en la superficie de la sepiolita como en los canales internos. A $\sim 830^{\circ}\text{C}$ existe otro proceso endotérmico asociado a la pérdida de masa relacionada con la deshidroxilación del silicato.

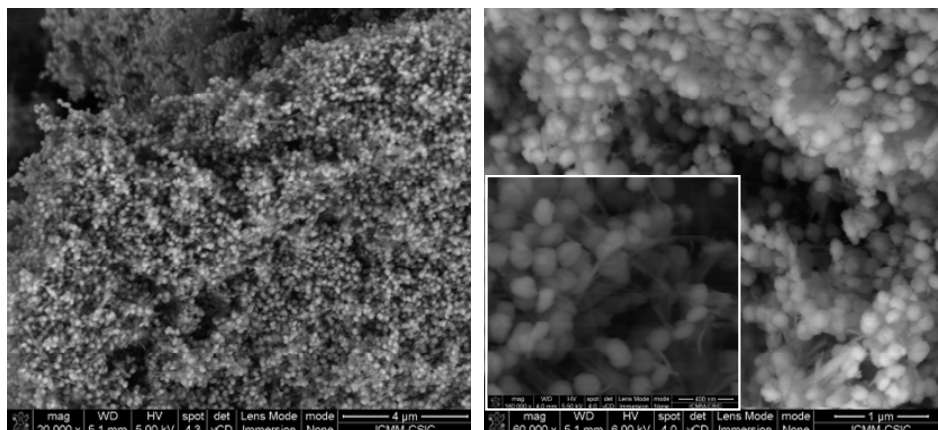


Figura IV. 15. Imágenes MEB de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot preparada con agitación.

En el caso de la zeolita nZSM-5 pura (Fig. IV.16A) podemos observar que en la curva ATD se observan dos picos endotérmicos a 43 y 121°C, asociados a la pérdida del agua adsorbida. Igualmente se observa un pico exotérmico con un hombro a 369 y 433°C, respectivamente, relacionados con la pérdida del agente director de estructura TPA⁺ y asociados al rango con mayor pérdida de masa. Normalmente, cuando el agente director de estructura TPA⁺ es eliminado en atmósfera inerte (N₂) se descompone por un mecanismo de pirólisis, que implicaría la formación de especies carbonáceas intermedias, pero en aire, las especies carbonáceas resultantes de la descomposición serían oxidadas al mismo tiempo que son producidas si no existiesen problemas de difusión (Mateo y col., 2009). En zeolitas puede haber varios procesos solapados en la eliminación del agente director de estructura: a) descomposición de tipo Hoffman de éste dando como subproductos propileno y tripropilamonio, yéndose el propileno en el primer paso a menor temperatura; b) procesos de combustión; c) si existen problemas de difusión de oxígeno, pirólisis y d) combustión de los productos de la pirólisis. Estos procesos pueden darse también en la heteroestructura nZSM5/sep5%rot (Fig. IV.16B). Existe un pico exotérmico de menor intensidad y poco definido a 846°C asociado con la deshidroxilación de la estructura de la sepiolita ocurriendo el colapso completo de los microcristales de ésta (Serna y col., 1975) para transformarse en proto-enstatita.

Asociada a la curva ATD se encuentran las pérdidas de masa de la curva TG. En primer lugar se da una pérdida hasta 200°C relacionada con la pérdida del agua adsorbida sobre la superficie de ambas estructuras y el agua zeolítica. La segunda pérdida de masa que corresponde con la pérdida del agente director. Y por último a partir de 800°C se produce la modificación de la estructura de la sepiolita. Si llevamos a cabo el tratamiento térmico a 600°C nos aseguramos que el agente director de estructura ha sido eliminado por completo y que la

sepiolita todavía mantiene parte de su estructura porque no ha llegado a ocurrir el colapso de los microcristales de ésta.

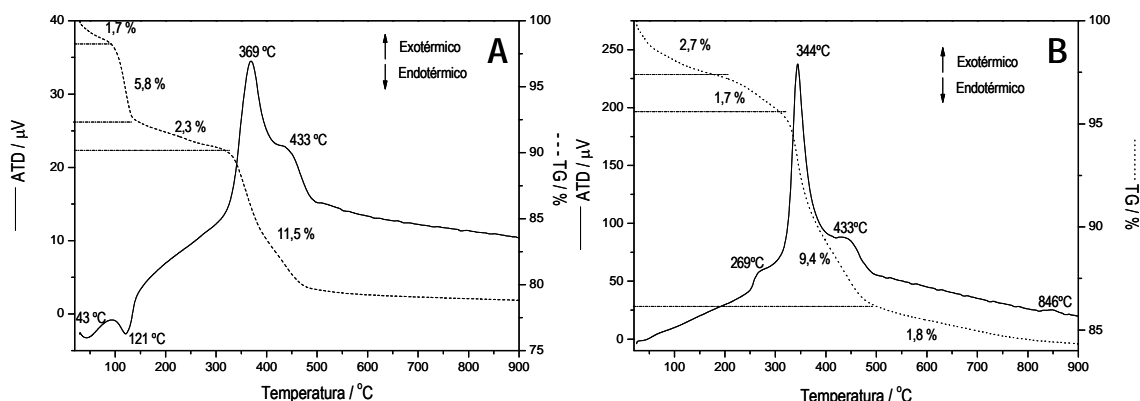


Figura IV. 16. Curvas de ATD y TG de la zeolita nZSM-5 (A) y de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot (B) a 10°C/min en aire dinámico (100 ml/min).

Según Flanigen y col. (Flanigen y col., 1978), cada celda unidad de la zeolita contiene 96 Si y 4 moléculas de TPA^+ . Pero como ha de haber balance de cargas, existen defectos de conectividad Si-O $^-$ y Si-OH, y según Koller y col. (Koller y col., 1995) suele haber 4 veces más Q^3 que cargas ($\text{Q}^3 / \text{TPA}^+ \approx 4$) por lo tanto por cada 4 moléculas de TPA^+ hay $[\text{Si}_{96}\text{O}_{188}(\text{OH})_{12}]^{4-}$, es decir, $4 \times (\text{Si}_4\text{O}_6(\text{OH})_3\text{O}^-) + 80\text{SiO}_2$. La calcinación produciría $96 \text{ SiO}_2 + 8 \text{ H}_2\text{O}$, además de otros subproductos (idealmente, para combustión completa, CO_2 , NH_3 y H_2O). Según el TG de la zeolita nZSM-5 pura (84% de masa final) esa fórmula implicaría 13 % de material que se elimina (10,9 g de TPA^+ y 2,1 g de H_2O). Para la heteroestructura nZSM5/sep5%rot, que contiene un 73% de zeolita, la cantidad de material que se puede perder en la combustión sería 9,5 g (8 g TPA^+ + 1,5 g de H_2O). En ambos casos (zeolita pura y heteroestructura), pero sobre todo para la heteroestructura, la pérdida es mayor que la calculada, lo que puede ser debido a adsorción inespecífica de agua y TPA^+ sobre la sepiolita (en el caso de la heteroestructura) y a la deshidroxilación de silanoles entre partículas de zeolita vecinas (en los dos casos).

Teniendo en cuenta los resultados anteriores la temperatura para eliminar el agente director de estructura ha sido 600°C. Así, se han calcinado tanto la heteroestructura nZSM5/sep5%rot como la nZSM-5 pura a 600°C durante 5 horas como se indica en la parte experimental (§ II.2.3.c.2., método 3), condiciones en las que es esperable que se preserve la estructura de la sepiolita. En los difractogramas de RX de la heteroestructura y la zeolita ZSM-5 pura antes y después de calcinar (Fig. IV.17) se observan diferencias importantes en cuanto a la intensidad de los picos si bien no se observa variación significativa en la posición de las mismas. Los

cambios más significativos se refieren a los picos (101)+(011) y (200)+(020) ya que una vez calcinada la zeolita aumentan de intensidad y se asocian a los picos (011) y (200), respectivamente, debido a un cambio de simetría de la zeolita (grupo espacial de la zeolita calcinada $P2_1/n$). Los cambios en intensidades son debidos a la eliminación del agente director de la estructura de la zeolita y es un efecto característico observado en ésta y otras zeolitas (Treacy y col., 1996). También se puede apreciar que una vez calcinada la heteroestructura nZSM5/sep%rot, el pico característico de la sepiolita (110) desaparece por lo que se puede afirmar que en estas condiciones experimentales ha ocurrido el colapso de la sepiolita.

Mediante MEB no se observan diferencias morfológicas o texturales entre la heteroestructura nZSM5/sep5%rot y la zeolita nZSM-5 pura antes y después de ser calcinadas (Fig. IV.18). Sin embargo, cuando se observan mediante MET (Fig. IV.19), se comprueba que en el caso de la zeolita pura calcinada los cristales tienen una forma similar a antes de ser calcinados, con tamaños de 125 nm. Como también se puede apreciar no se encuentran apenas sinterizados entre sí a pesar del tratamiento térmico, pero tienden a agregarse entre ellos. En la heteroestructura, los cristales mantienen la forma y presentan un tamaño homogéneo de unos 200 nm y están dispersados y recubriendo las fibras de sepiolita aunque no por completo. De hecho no se aprecian partículas de zeolita no asociadas a fibras de sepiolita (figura IV.19F), confirmando que existe una asociación íntima entre los cristales de zeolita crecida y las fibras de sepiolita. Este resultado es muy interesante ya que se ha conseguido formar zeolita de tamaño nanométrico no aglomeradas y dispersas sobre las fibras de la sepiolita.

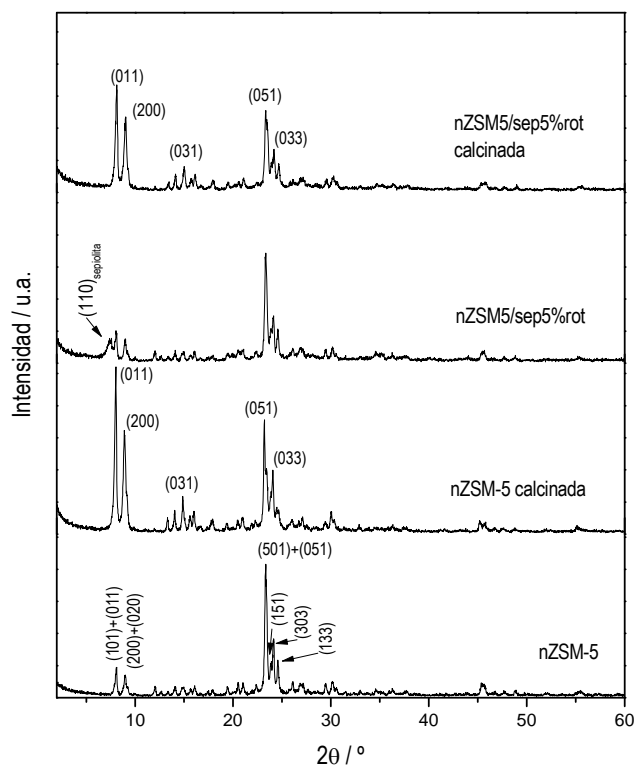


Figura IV. 17. Difractogramas de RX de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot y de la nZSM-5 pura antes y después de ser calcinadas.

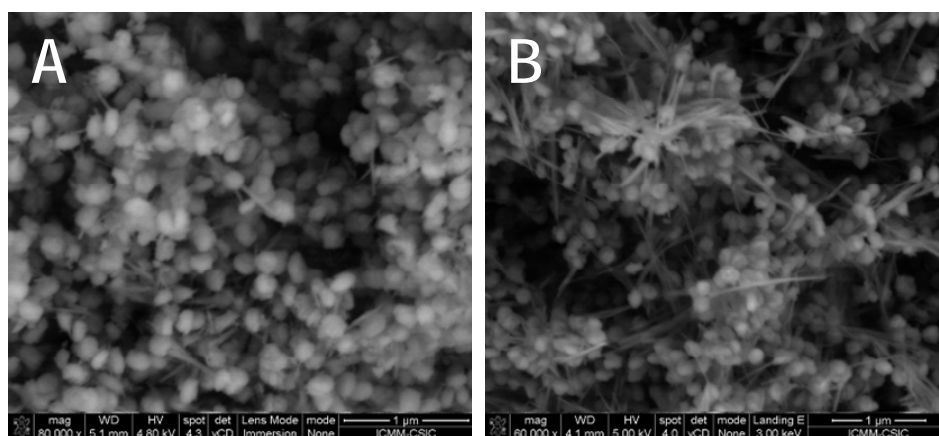


Figura IV. 18. Imágenes de MEB de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes (A) y después (B) de ser calcinada a 600°C durante 5 horas en flujo de aire.

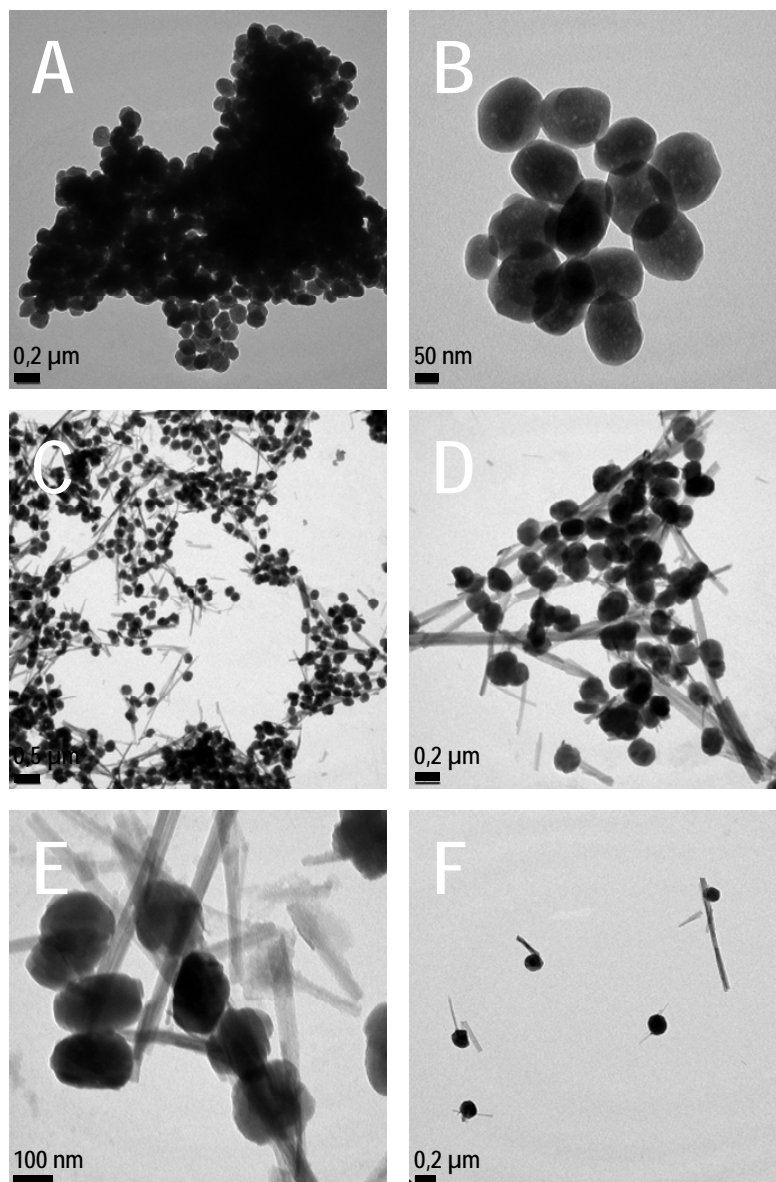


Figura IV. 19. Imágenes de MET de la zeolita nZSM-5 pura (A y B) y de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot (C, D, E y F) calcinadas a 600°C durante 5 horas en flujo de aire.

En la figura IV.20 se muestran los espectros de RMN MAS de ^{29}Si de la zeolita nZSM-5 pura después de ser calcinada y de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes y después del tratamiento térmico. Como ya se ha reportado anteriormente, en la zeolita sin calcinar (no mostrada) se observan señales en torno a -114 y -103 ppm que son atribuidas a Q^4 y Q^3 de los átomos de silicio, respectivamente, de acuerdo con la terminología Q^n descrita en la literatura y comentada anteriormente (§ III.2), donde n representa el número de enlaces siloxano y $(4 - n)$ proporciona el número de grupos silanoles (Si-OH) o silanolato (Si-O^-), y además la zeolita sin calcinar posee mayor concentración en Q^3 que la zeolita calcinada (Ravishankar y col., 1998). La señal Q^3 , que aparece hacia -103 ppm se relaciona con grupos silanolato (Si-O^-), que están

presentes en la zeolita sin calcinar debido a que tiene que compensar la carga del agente director de estructura, y a grupos silanoles (Si-OH), ya que no se pueden distinguir ambos grupos por RMN. Esta señal suele disminuir de intensidad una vez que la zeolita es calcinada debido a procesos de deshidroxilación entre silanoles cercanos (Dessau y col., 1987; Koller y col., 1995; Kragten y col., 2003).

Como puede apreciarse en la figura IV.20, una vez que la zeolita es calcinada se obtiene una señal intensa a -113,8 ppm relacionada con la señal Q⁴ de los átomos de silicio de la red SiO₂ mientras que las resonancias en la zona correspondiente a Q³ (alrededor de -100/-105ppm) tienen muy baja intensidad, confirmando los procesos mencionados de desaparición de defectos de conectividad entre tetraedros.

El espectro obtenido de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes de ser calcinada muestra las tres señales Q³ asociadas a la sepiolita (-92,7, -95 y -98,6 ppm) y las señales Q³ y Q⁴ correspondientes a la zeolita nZSM-5 sin calcinar (-102 y -113ppm, respectivamente). En este material el espectro no se obtiene con mucha claridad debido a un problema de relajación de los átomos de Si en el interior del cristal de ZSM-5, característico de zeolitas sin calcinar (Klinowski y col., 1986). Sin embargo, una vez que dicha heteroestructura es calcinada se observa la señal asociada a la zeolita a -113,8 ppm y un pequeño hombro a -93,4 ppm correspondiente a la sepiolita presente en la heteroestructura después del tratamiento térmico. Cuando el espectro de RMN de ²⁹Si se obtiene con polarización cruzada (CP) se observan los tres picos característicos de la sepiolita tratada térmicamente (Barron y Frost, 1985) anteriormente comentadas a propósito de las heteroestructuras sílice/sepiolita (§ III.2).

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para la zeolita nZSM-5 pura y la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes y después de ser calcinadas, se muestran en la figura IV.21. La zeolita nZSM-5 pura presenta antes de calcinar una isoterma de tipo IIb no reversible (Rouquerol y col., 1999) con un ciclo de histéresis de tipo H3 (según IUPAC). Estas isothermas son comunes en sólidos constituidos por agregados de partículas laminares o con poros no rígidos en forma de rendija atribuidos, en el caso de la nZSM-5 sin calcinar, a la existencia de espacios mesoporosos interparticulares. Mientras que el caso de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot, presenta una isoterma del tipo II según la clasificación de Brunauer, Deming, Deming and Teller (BDDT) (Gregg y Sing, 1982a) con un ciclo de histéresis prácticamente cerrado.

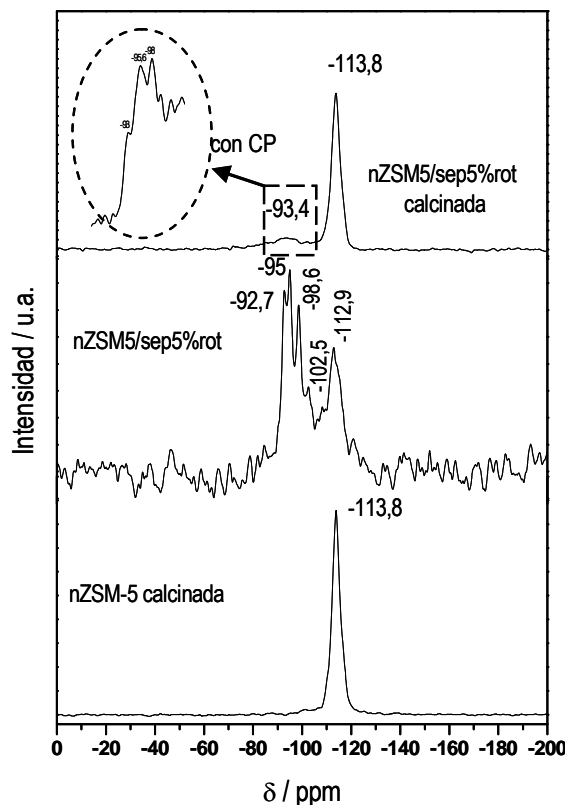


Figura IV. 20. Espectros de RMN de ^{29}Si sin polarización cruzada de la zeolita nZSM-5 calcinada y de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes y después del tratamiento térmico a 600°C 5 horas. Se muestra un detalle del espectro de la heteroestructura calcinada con polarización cruzada (CP).

Estos mismos materiales una vez calcinados muestran isoterma de tipo I con ciclo de histéresis H3 a presiones relativas superiores a 0,95. Estas isoterma presentan un aumento considerable de la adsorción a bajas presiones relativas ($< 0,05$) alcanzando un *plateau* a presiones intermedias, para finalmente aumentar hasta elevados volúmenes adsorbidos cuando la presión relativa tiende a uno. Como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, la adsorción de nitrógeno que presentan estos materiales a presiones relativas muy bajas es una característica vinculada con la presencia de microporos (Rouquerol y col., 1999). Esta microporosidad ha sido creada gracias a la eliminación del agente director de estructura en la zeolita. En el caso de los materiales calcinados se puede apreciar que existen dos *plateaus* en la isoterma separados por un salto de unos 16 cm^3/g de volumen adsorbido en la nZSM-5 calcinada y 14 cm^3/g en la heteroestructura entre P/P_0 0,22 y 0,37 aproximadamente que se explica por un cambio en el ordenamiento del adsorbato en el interior de la zeolita, que se ha descrito como una transición de fase a un estado ordenado en el que el adsorbato se empaqueta de un modo más efectivo en el interior de los poros de la zeolita (Llewellyn y col., 1993).

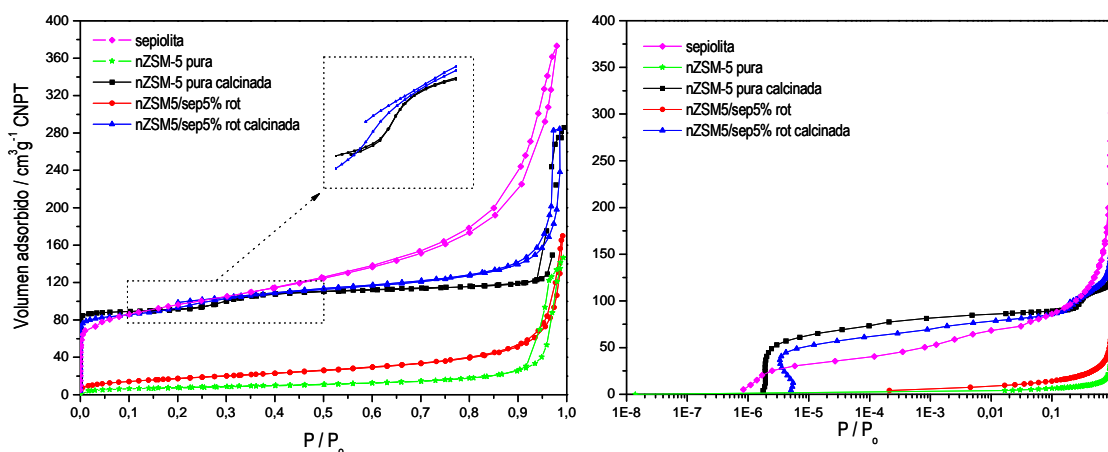


Figura IV. 21. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de la sepiolita de partida, de la zeolita nZSM-5 pura y de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes y después de ser calcinadas a 600°C durante 5 horas en flujo de aire en escala lineal (izquierda) y escala logarítmica (derecha).

En las isothermas representadas en escala logarítmica se observa mejor el efecto del aumento brusco del volumen adsorbido a bajas presiones relativas. En este caso, se observa que los materiales obtenidos tras la calcinación presentan un artefacto del método de análisis al tener una disminución de la presión relativa al ir aumentando el volumen adsorbido. Con esta representación también se observa que la zeolita que presenta todavía el agente director comienza a adsorber a menores presiones relativas ($P/P_0 \cdot 10^{-8}$) pero el volumen adsorbido es mínimo y no aumenta bruscamente.

Como ya se ha indicado en el capítulo anterior para las heteroestructuras sílice/sepiolita, el estudio de la microporosidad de las heteroestructuras puede ser ampliado determinando las rectas " t " de de Boer (Lippens y de Boer, 1965). Extrapolando estas rectas hacia el eje de ordenadas es posible conocer la contribución de la microporosidad a la superficie específica de los materiales. En la figura IV.22 se muestran las rectas " t " para la sepiolita de partida, la zeolita nZSM-5 pura y la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes y después de ser calcinadas. Se observa que en el caso de ambos materiales antes de ser calcinados, la extrapolación no corta al eje de ordenadas en valores positivos por lo tanto refleja la ausencia de microporos, mientras que cuando dichos materiales son calcinados, al igual que la sepiolita de partida, las rectas " t " cortan al eje de ordenadas por un punto superior a cero, indicando por tanto, su presencia. Además, la recta " t " de la heteroestructura corta al eje de ordenadas en una posición intermedia a la de sepiolita y zeolita.

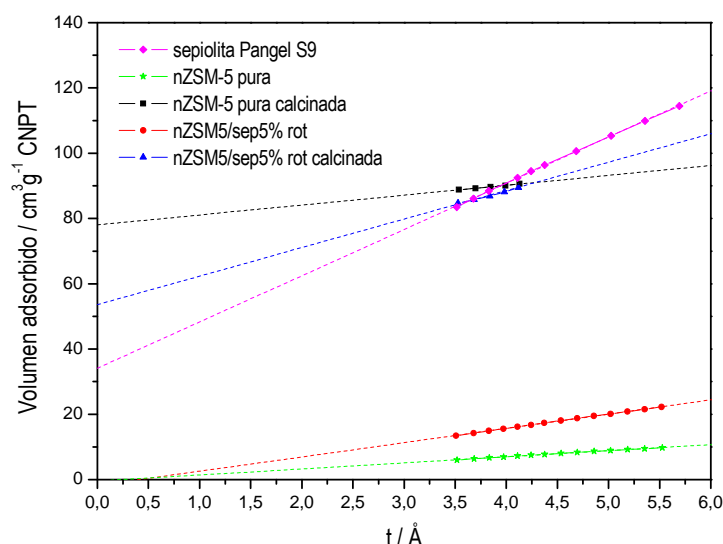


Figura IV. 22. Representación de las rectas “t” obtenidas para la zeolita nZSM-5 pura y la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes y después de ser calcinadas (600°C, 5 horas).

Los parámetros relacionados con la microporosidad de las heteroestructuras pueden calcularse a partir de las rectas “t” que acaban de ser descritas, como ya se ha mencionado en el capítulo anterior, pudiéndose calcular a partir de ellas el volumen de microporos y la superficie externa en cada caso (Gregg y Sing, 1982b). En cuanto a la superficie de microporos, se deduce por diferencia entre el área superficial calculada por el método BET (Brunauer y col., 1938), y la superficie externa, lo que permite conocer la contribución de la superficie interna (microporos) y externa a la superficie total de cada muestra. Estas propiedades se han recogido en la tabla IV.2, para los diferentes materiales. El área específica BET de la zeolita nZSM-5 pura y la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes de ser calcinadas está contribuida por el área superficial externa debido a que la superficie interna (área de microporos) se encuentra bloqueada por las moléculas de agente director de estructura (Ajoy y col., 1993; Cambor y col., 1998; Ravishanker y col., 1998; Kragten y col., 2003). Sin embargo, en el caso de las superficies específicas BET obtenidas en la zeolita nZSM-5 y la heteroestructura calcinadas, la contribución es mayoritariamente debida a la presencia de microporos, siendo en el caso de la zeolita el aporte del 84% de la superficie total, mientras que en el caso de la heteroestructura es del 67%. Por lo que al llevarse a cabo el tratamiento térmico para la eliminación del agente director de estructura se han dejado libres los microporos.

Tabla IV. 2. Propiedades texturales de la sepiolita, de la zeolita nZSM-5 pura y de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot antes y después de ser calcinadas.

Muestra	S_{BET} (m ² /g) ^a	S_{EXT} (m ² /g) ^b	S_{MP} (m ² /g) ^c	V_{MP} (cm ³ /g) ^d	V_{T} (cm ³ /g) ^e
Sepiolita	344	221	123	0,052	0,577
nZSM-5 pura	28	27	1	~ 0	0,209
nZSM-5 pura calcinada	282	45	237	0,122	0,425
nZSM5/sep5%rot	64	64	--	--	0,200
nZSM5/sep5%rot calcinada	306	102	204	0,095	0,368

^a área superficial método BET; ^b superficie externa; ^c superficie de microporos; ^d volumen de microporos, calculados según recta t y ^e V_{T} volumen total de poros determinado a la máxima presión relativa.

Además, se observa que el volumen de microporos de la heteroestructura calcinada es aproximadamente la combinación lineal de la de sus componentes. Ya que si en ella tenemos 26,4% de sepiolita y 73,6% de zeolita, y los valores de microporosidad son 0,052 y 0,122, respectivamente, la heteroestructura tendría: $0,264 \cdot 0,052 + 0,736 \cdot 0,122 = 0,104$, muy cerca de los 0,095 medidos. En general, todos los valores de la tabla son la suma de la contribución de cada componente en la heteroestructura lo que prueba que el ensamblado de ambos tipos de sólidos no perjudica a las propiedades texturales de los mismos.

IV.2.3.a. Estudio de las propiedades de adsorción de moléculas orgánicas

Al objeto de ensayar la potencial utilidad de este nuevo tipo de heteroestructuras zeolita/sepiolita se ha procedido a hacer un estudio preliminar de alguna de sus propiedades de interés. Las zeolitas son ampliamente empleadas en procesos de adsorción y catálisis. En este caso y dado que las heteroestructuras preparadas contienen una zeolita formada exclusivamente por silicio se han explorado sólo las propiedades de adsorción. Así, se ha elegido el colorante catiónico azul de metileno (AM) como molécula modelo determinando la capacidad de adsorción del mismo en la heteroestructura nZSM5/sep5%rot calcinada, así como en los componentes puros sepiolita y nZSM-5 calcinadas en las mismas condiciones (600°C, 5 horas). En la tabla IV.3 se muestran las cantidades de AM adsorbido determinadas a partir de los valores obtenidos del análisis químico CHNS. En el caso de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot calcinada la cantidad de AM adsorbida es del mismo orden de magnitud de la cantidad de AM adsorbido esperada (7,1 mmoles/100g heteroestructuras), en base a la combinación lineal de las capacidades de adsorción de sus componentes.

Tabla IV. 3. Cantidades de AM adsorbido por los componentes puros, sepiolita y nZSM-5 calcinados y de la heteroestructura nZSM5/sep5%rot calcinada.

Muestra	mmoles de AM
	adsorbido / 100 g de muestra
Sepiolita calcinada	14,7
nZSM-5 pura calcinada	3,8
Heteroestructura zeolita ZSM5/sepiolita (nZSM5/sep5%rot calcinada)	7,7

CAPÍTULO V.
HETEROESTRUCTURAS
SÍLICE/FILOSILICATO-SEPIOLITA

V. HETEROESTRUCURAS SÍLICE/FILOSILICATO-SEPIOLITA

En este capítulo se ha abordado la preparación de heteroestructuras en las que se trata de ensamblar una arcilla fibrosa como la sepiolita con arcillas de naturaleza laminar, como por ejemplo, la montmorillonita. No se conoce en la bibliografía ningún material sintético que cumpla estas características, sin embargo, en la naturaleza existe un mineral “extravagante” conocido como “cuero de montaña” o “corcho de montaña” (en inglés como *mountain leather*, *mountain cork* o *mountain wood*, entre otros) que podría estar relacionado (**Fig. V.1A**). Este mineral presenta a simple vista una apariencia característica laminar y está formado en realidad por una mezcla de diferentes minerales donde predominan las de naturaleza fibrosa cuando se observa al microscopio electrónico (**Fig. V.1B**). El mineral fibroso está formado normalmente por mezclas de sepiolita y atapulgita (Cavallo, 1989; Frost y col., 2001), aunque también se han descrito algunos de estos minerales en los que hay mezcla de palygorskita y birnesita (Esquivel y col., 2005). Además existe un componente amorfo, mayoritariamente formado por sílice que en realidad actúa como agente aglomerante de las fibras, si bien este mineral pudiera estar más relacionado con las heteroestructuras preparadas en el capítulo III, el aspecto laminar del mismo nos ha hecho plantear la aproximación de ensamblar sepiolita con un filosilicato usando sílice como agente de unión.

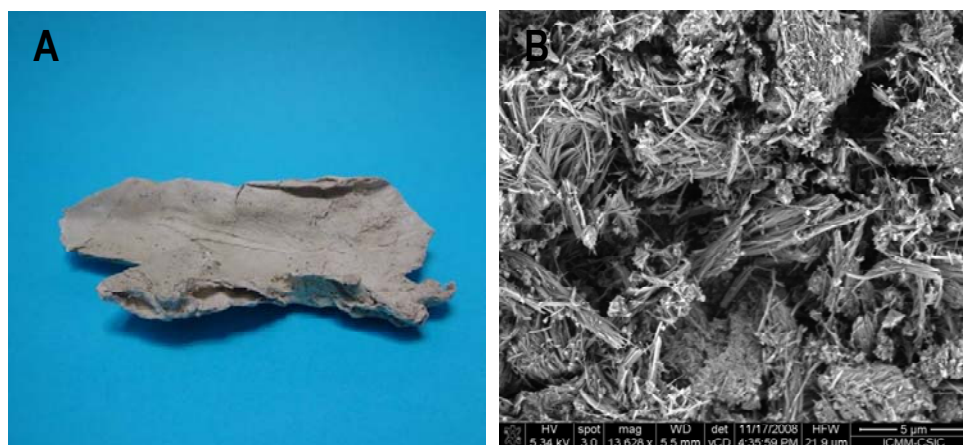


Figura V. 1. Imagen macroscópica (A) y obtenida mediante MEB (B) de una muestra de “cuero de montaña” (Vallecas-Vicálvaro, Madrid).

En una primera aproximación se intentó la preparación de heteroestructuras montmorillonita-sepiolita, utilizando mezclas de suspensiones acuosas de las arcillas de partida montmorillonita sódica (MMT-Na) y sepiolita, en diversas relaciones, tratadas con ultrasonidos (§ II.2.3.b). En la

figura V.2 se muestra el difractograma obtenido para el material montmorillonitaNa-sepiolita resultante comprobándose que el mismo se corresponde con la suma de los difractogramas de ambas arcillas de partida.

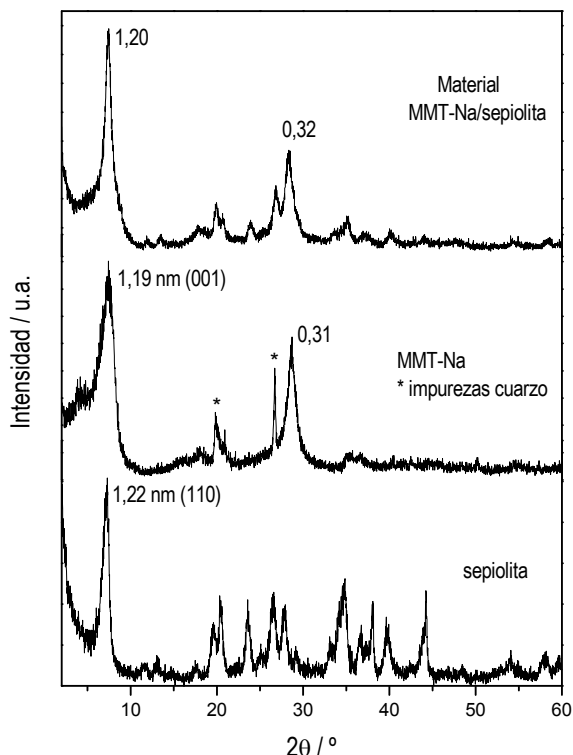


Figura V. 2. Difractogramas de RX de la sepiolita, montmorillonita sódica (MMT-Na) y del material MMT-Na/sepiolita (proporción 1:1).

La morfología y aspecto del material cuando se observa mediante microscopía MEB (**Fig. V.3, fila superior**) se corresponde con la presencia mayoritaria de fibras de sepiolita mezcladas con partículas de montmorillonita sin que se aprecie ningún tipo de interacción entre las partículas, es decir que realmente puede considerarse una mezcla física de ambos tipos de silicatos. Las imágenes de MET (**Fig. V.3, fila inferior**) permiten comprobar que se trata de una mezcla física de fibras de sepiolita y partículas planas de montmorillonita.

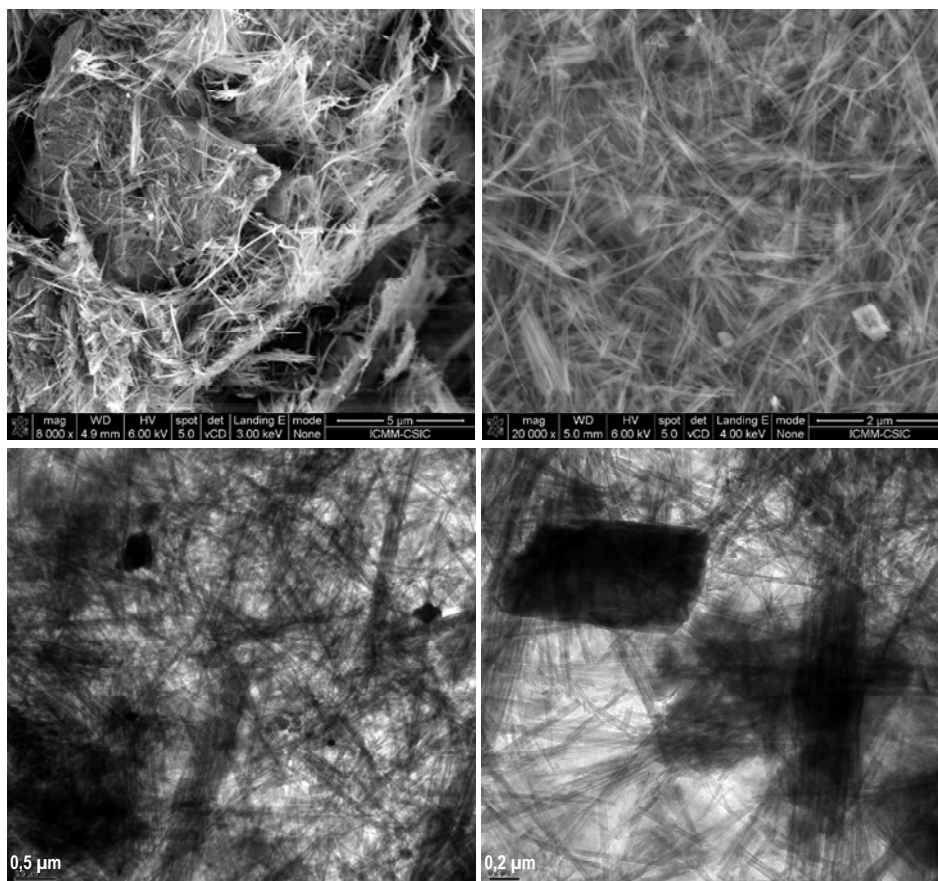
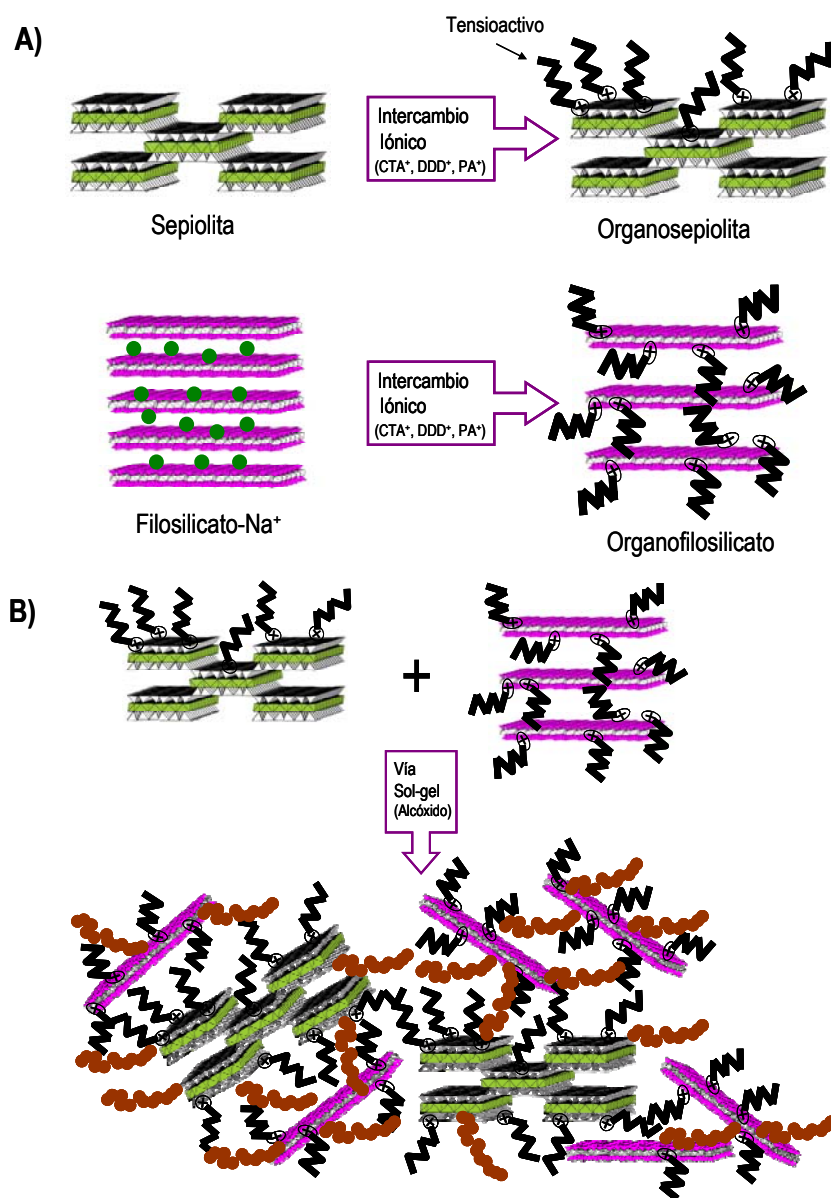


Figura V. 3. Imágenes obtenidas por MEB (fila superior) y MET (fila inferior) del material MMT-Na/sepiolita 1:1.

La aproximación empleada para la obtención de las heteroestructuras filosilicato-sepiolita utilizando una fuente de sílice como agente de ensamblado se basa en la metodología previamente desarrollada en el grupo de trabajo para generar heteroestructuras donde se consigue deslaminar las partículas de un filosilicato generando nanopartículas de sílice (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006; Manova y col., 2010) y en los resultados descritos en el capítulo III para la formación de heteroestructuras sílice/sepiolita. Primeramente se preparan organoarcillas de sepiolita y del silicato laminar elegido, en nuestro caso montmorillonita de Wyoming (SWy-1) (**Fig. V.4A**) y se dispersan en un medio orgánico al que se añade un alcóxido de silicio que tras hidrólisis y policondensación genera una red de sílice que ensambla los dos tipos de silicatos creándose el andamiaje de la heteroestructura (**Fig. V.4B**). Cuando la organo-heteroestructura obtenida se somete a un tratamiento térmico para eliminar la materia orgánica presente y completar la condensación de la sílice generada se obtiene la heteroestructura buscada (**Fig. V.4C**). Utilizando este esquema general de síntesis se ha evaluado la influencia de varios parámetros como la proporción sílice:arcilla, así como la influencia de la naturaleza del alcóxido de silicio y de las organoarcillas precursoras. Por otro lado, se han obtenido

heteroestructuras basadas en una esmectita, como la montmorillonita que tiene un tamaño pequeño de partículas ($< 2 \mu\text{m}$), y también en vermiculita, con partículas del orden de $0,1 \text{ mm}$ (tamizado a $74\text{-}149 \mu\text{m}$). Además de preparar y caracterizar estas muestras se ha explorado la posible utilidad de las mismas empleándolas como carga en el reforzamiento de una matriz polimérica de tipo epoxi y la posible simulación al material natural conocido como “cuero de montaña”.



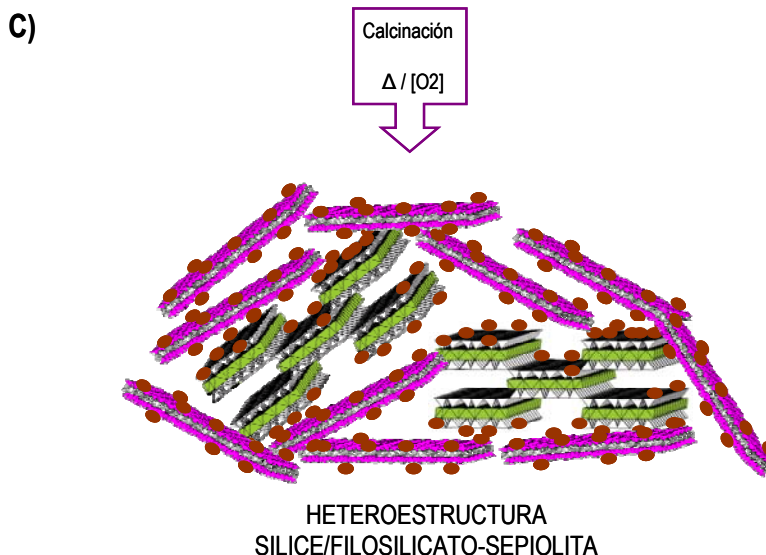


Figura V. 4. Esquema de las etapas utilizadas para la preparación de heteroestructuras filosilicato-sepiolita a partir de una organosepiolita y un organofilosilicato: (A) preparación de las organoarcillas, B) etapa de coagulación del sistema en presencia de una fuente de sílice como agente de ensamblado para obtener la organo-heteroestructura y C) etapa final de calcinación para llegar a la heteroestructura filosilicato-sepiolita.

V.1. HETEROESTRUCTURAS SÍLICE/MONTMORILLONITA-SEPIOLITA

V.1.1. *Organoarcillas de partida*

Dado que la aproximación de síntesis de las heteroestructuras montmorillonita-sepiolita precisa partir de las organoarcillas se han preparado por una parte las organosepiolitas SP, SC y SD (§ III.1) y se ha usado también la organosepiolita SB suministrada por Tolsa S.A. Por otro lado, se han preparado organomontmorillonitas a partir de la montmorillonita sódica homoiónica, MMT-Na, obtenidas por intercambio iónico de la fracción menor de 2 μm de una muestra de montmorillonita de Wyoming tipo SWy-1 (§ II.1.2.a). Las organomontmorillonitas preparadas por intercambio iónico con los iones PA^+ , CTA^+ y DDDA^+ como se indica en la parte experimental (§ II.2.1) dan lugar a las organoarcillas que se han denominado MP, MC y MD, respectivamente. En este trabajo se ha empleado también una organomontmorillonita comercial conocida como Cloisita® 30B, es una montmorillonita tipo Wyoming que se ha denominado CB (suministrada por Southern Clay Products) intercambiada con cationes de amonio cuaternario metilbis-2-hidroxietil-cadena alquílica hidrogenada (65%C18, 30%C16 y 5%C14; MT2EtOH).

Comparando el difractograma de la MMT-Na con los de las organomontmorillonitas (**Fig. V.5**) se ve claramente como la reflexión (001) se desplaza hacia valores de 2θ menores, cuyo valor varía dependiendo de la naturaleza del catión intercalado. Con los valores de la variación de espaciado basal (Δd_L) deducidos teniendo en cuenta el espesor de una lámina del filosilicato

(0,96 nm) y la distancia d_L promedio calculada a partir de las reflexiones (00 ℓ) detectables en el difractograma para cada organomontmorillonita (**Tabla V.1**) y la estimación del tamaño de los cationes alquilamonio mediante un programa de cálculo, se puede deducir la disposición de estas especies en la interlámina. Como podemos observar en la **tabla V.1**, en el caso de la organomontmorillonita MP, el organocación PA^+ se intercala formando una monocapa con la cadena alquílica dispuesta paralelamente al plano de las láminas, debido a la coincidencia del espaciado interlaminar con el ancho de dicha molécula. En el caso de la organomontmorillonita MC, el organocación CTA^+ , puede admitirse que se encuentra formando una bicapa debido a que el espaciado interlaminar es próximo al doble del ancho calculado de la molécula. En el caso de la organomontmorillonita MD, debido al gran volumen del organocación $DDDA^+$ por sus dos cadenas se supone que adopte una disposición inclinada. En el caso de la organomontmorillonita CB, al ser de naturaleza estadística el organocación $MT2EtOH$, no es posible calcular con exactitud su disposición en el espaciado interlaminar, aunque puede suponerse una disposición similar a la que adopta el organocación CTA^+ .

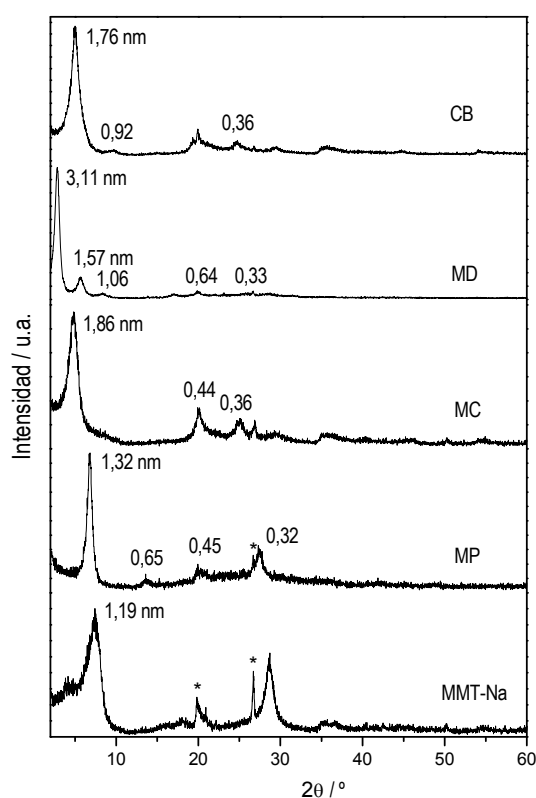






Figura V. 5. Diagramas de RX de la montmorillonita intercambiada con Na^+ (MMT- Na), de las organomontmorillonitas preparadas en este trabajo por intercambio con iones PA^+ (MP), CTA^+ (MC) y $DDDA^+$ (MD), de la Cloisita® 30B (CB). * Impurezas de cuarzo (< 1%).

A partir de los datos del análisis químico CHN (**tabla V.1**) se calcula el contenido en organocatión (mmoles/100g filosilicato) en cada organomontmorillonita. Teniendo en cuenta que la CCC de la montmorillonita utilizada (SWy-1) es 76 meq/100g se comprueba que en todos los casos, excepto para la organomontmorillonita MP que tiene prácticamente el valor de dicha CCC, el contenido en organocaciones está por encima, llegando a ser más del doble en el caso de CTA⁺ y DDDA⁺. Este fenómeno de adsorción e intercalación de mayor número de moléculas de dichos organocaciones puede deberse a que debido a su mayor volumen pueden generarse interacciones entre las mismas moléculas siendo más difícil de eliminar al ser lavadas las muestras para eliminar el exceso de organocatión que no ha sido intercalado.

Tabla V. 1. Contenido en cationes orgánicos (mmoles/100 g mont) deducido de los valores del análisis químico CHN e incremento del espaciado basal (Δd_L) respecto a la arcilla deshidratada (montmorillonita MMT-Na) y de las organomontmorillonitas MMT-PA (MP), MMT-CTA (MC), MMT-DDDA (MD) y cloisita 30B (CB).

Muestra	%C	%H	%N	mmoles tens. /100g mont.	Δd_L (nm)	Estimación		
						Espaciado Interl. (nm)	Largo/ancho Organocatión (nm)	Posible disposición
MMT-Na	0,39	1,08	0,09	--	1,22	0,26	Agua: 0,28	--
MP	2,88	1,88	1,05	77	1,31	0,35	0,58/0,35	
MC	19,87	4,13	1,34	152	1,83	0,87	2,33/0,45	
MD	34,15	6,64	1,57	171	3,19	2,23	1,6/sin definir	
CB	19,09	3,61	1,05	104	1,80	0,84	Sin definir	

V.1.2. Síntesis de las heteroestructuras sílice/montmorillonita-sepiolita

Dado que el ensamblado directo de montmorillonita y sepiolita no ha resultado positivo se ha intentado buscar otra aproximación en la que se ha ensayado la preparación de las heteroestructuras utilizando sílice como agente para el ensamblaje de las partículas de los dos silicatos. Así, a partir de las organoarcillas intercambiadas con cationes CTA⁺, MC y SC, y TMOS como fuente de sílice, se ha explorado la viabilidad de formar heteroestructuras sílice/arcilla. Por un lado Letaïef y colaboradores (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006) han mostrado

que este método permite deslaminar la montmorillonita incorporando nanopartículas de sílice y por otro lado en este trabajo (capítulo III) hemos visto que es posible formar heteroestructuras sílice/sepiolita. Ahora, se espera que la sílice generada a partir de un alcóxido de silicio actúe como agente de ensamblado entre ambas arcillas. En una primera aproximación se ha intentado preparar una heteroestructura de composición SiO_2 :arcilla 2:1 y en la que la relación relativa de arcillas es 1:2 montmorillonita:sepiolita. Tal y como se describe en la sección experimental (§ II.2.3.b) el proceso de síntesis transcurre de un modo similar al desarrollado para la preparación de las heteroestructuras sílice/sepiolita. Se observa que cuando se produce la condensación de la sílice generada, el gel coagula formando la correspondiente organo-heteroestructura que hemos denominado MC/2SC-TM21. Una vez secada en estufa y calcinada en aire dinámico a 500°C durante 5 horas (§ III.2) se obtiene la heteroestructura final denominada MC/2SC-TM21C. El aspecto del material una vez finalizado el proceso de ultrasonificación y después secado en estufa a 60°C se muestra en la **figura V.6**.

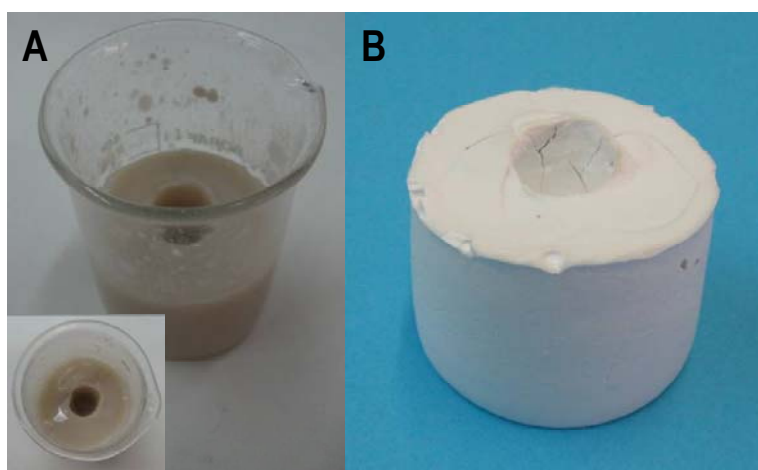


Figura V. 6. Foto del material precursor gelificado una vez finalizado el proceso de ultrasonificación (A) y de la organoheteroestructura después de ser secada en estufa a 60°C (B)

Mediante MEB (**Fig. V.7A y B**) se comprueba que tanto en la organo-heteroestructura como en la heteroestructura final el material resultante está formado por una dispersión homogénea de las arcillas (laminar y fibrosa) en las que las partículas de montmorillonita quedan desaglomeradas y unidas a las fibras de sepiolita. Las partículas de montmorillonita en lugar de tener un aspecto de placas planas aparecen con un aspecto de estar expandidas, algo parecido a lo observado en las heteroestructuras SiO_2 /montmorillonita descritas por Letaïef y col. (Letaïef y col., 2006). Además se observa la presencia de partículas de SiO_2 que se distribuyen bastante uniformemente sobre las fibras de sepiolita y las láminas de montmorillonita. Las imágenes de MET (**Fig. V7C y D**) muestran más claramente como las partículas de las dos arcillas se

encuentran bastante desagregadas y existe otro material amorfo (probablemente la sílice) que hace de cemento entre las partículas de las arcillas manteniendo el entramado de la heteroestructura. Un análisis más cuidadoso de la fase amorfa muestra que en realidad está formada por nanopartículas de SiO_2 de tamaño inferior a 10 nm.

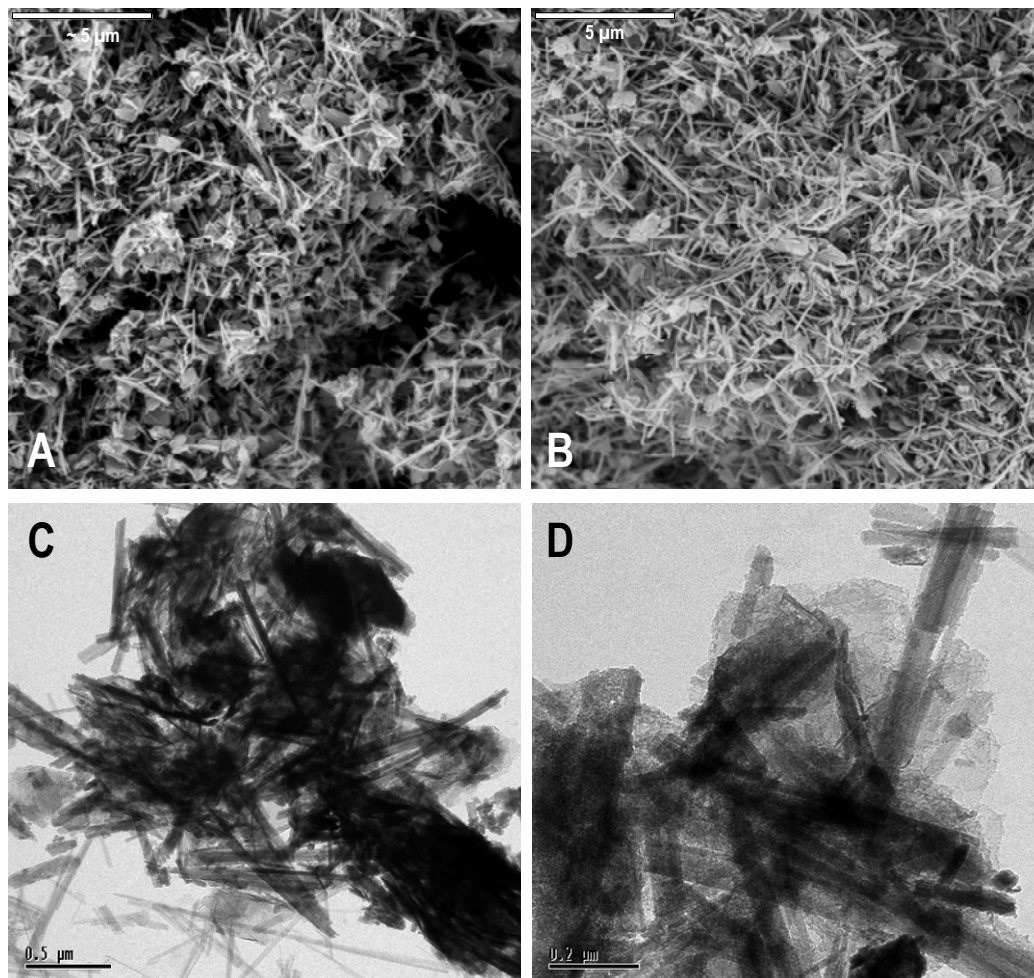


Figura V. 7. Imágenes de MEB: A) de la organoheteroestructura MC/2SC-TM21 y B) de la heteroestructura final MC/2SC-TM21C; e imágenes de MET a distintos aumentos: C) y D) de la heteroestructura final MC/2SC-TM21C.

El diagrama de DRX de la organo-heteroestructura MC/2SC-TM21 (**Fig. V.8**) muestra sólo los picos de difracción de la sepiolita presentando además poca intensidad como consecuencia del efecto de dilución. De los picos característicos de la montmorillonita se aprecia sólo ligeramente un pico a aproximadamente 1,9 nm en la organo-heteroestructura, indicando la presencia a nivel de trazas de una fase intercalada, que desaparece por el tratamiento térmico que conlleva a la heteroestructura. Sin duda hay un efecto de deslaminación, teniendo en cuenta lo descrito por Letaïef y col. (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006). Así mismo, las observaciones por MEB y MET estarían también de acuerdo con que, al menos parcialmente ha tenido lugar un proceso de deslaminación de la esmectita por efecto de la intercalación de SiO_2 .

Esta interpretación se confirma teniendo en cuenta que en los diagramas de DRX de la heteroestructura tampoco se observa ningún pico característico de la montmorillonita, mientras que los picos de la sepiolita siguen siendo aún visibles, especialmente la reflexión (110) a 1,20 nm. El hecho de que en la región entre 20 y 30° en 2θ exista una pequeña señal difusa sugiere que existe sílice amorfa en el material, posiblemente entre las partículas de las arcillas, produciendo el cementado de estas, como se ha observado por MET.

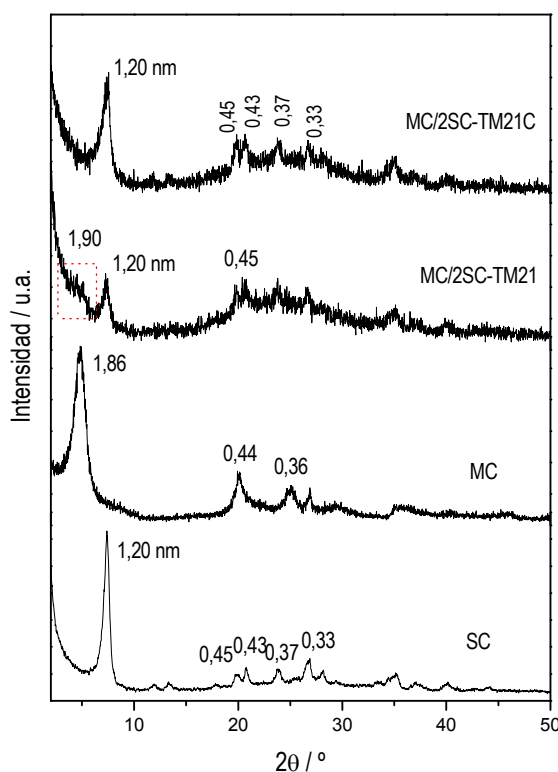


Figura V. 8. Difractogramas de RX de las organoarcillas de partida MMT-CTA (MC) y sepiolita-CTA (SC), así como de la organoheteroestructura MC/2SC-TM21 y de la heteroestructura MC/2SC-TM21C.

En los espectros IR de las organoarcillas de partida (**Fig. V.9**) se aprecian las bandas de vibración de tensión ν_{CH} (2926 y 2855 cm^{-1}) y las vibraciones de deformación δ_{CH_2} (1470 cm^{-1}) que son atribuidas al catión alquilamonio incorporado. Dichas bandas de vibración se aprecian en el espectro de la organo-heteroestructura MC/2SC-TM21 y desaparecen en la heteroestructura final MC/2SC-TM21C debido al tratamiento térmico a que ha sido sometida. Observando la organo-heteroestructura y la heteroestructura se observa también en la región entre 3700-3200 cm^{-1} una disminución en la intensidad de las bandas correspondientes a las vibraciones de tensión de los grupos OH pertenecientes a las arcillas y a la sílice, así como de las moléculas de agua adsorbidas. A su vez, también se observa un desplazamiento de dichas bandas hacia mayores valores de número de onda, lo que podría indicar un incremento en las

interacciones por enlace de hidrógeno. Asociadas a los grupos OH en diferentes entornos aparecen las bandas a 798, 986 y 1627 cm^{-1} relacionadas, a las vibraciones de deformación del OH del grupo (Mg,Al)OH en la montmorillonita, a las vibraciones de tensión Si-O-Si en la sepiolita y a las vibraciones de deformación del OH del grupo H-O-H del agua coordinada en ambas arcillas, respectivamente. Los cambios más visibles se aprecian en la parte del espectro correspondiente a las bandas Si-O en la región entre 1250 y 900 cm^{-1} . Como puede observarse en la organo-heteroestructura y en la heteroestructura obtenida tras la calcinación aparecen bandas a 1044, a aproximadamente 1075 y un hombro a 1186 cm^{-1} resultado de la suma de las bandas $\nu_{\text{Si-O}}$ de los tres componentes presentes en el material. Las bandas características del perfil típico de las vibraciones $\nu_{\text{Si-O}}$ de una sílice (máximo a 1082 cm^{-1} y un hombro a mayor número de onda, aproximadamente a 1190 cm^{-1} , espectro no mostrado) (Moenke, 1974). Comparando entre la organo-heteroestructura y la heteroestructura, se observa que la diferencia es que la relación entre la banda situada a aproximadamente a 1075 cm^{-1} y la banda a 1044 cm^{-1} es mayor en el caso de la organo-heteroestructura que en la heteroestructura. Este fenómeno puede indicar que al calcinar aumenta la condensación de la sílice presente en la heteroestructura.

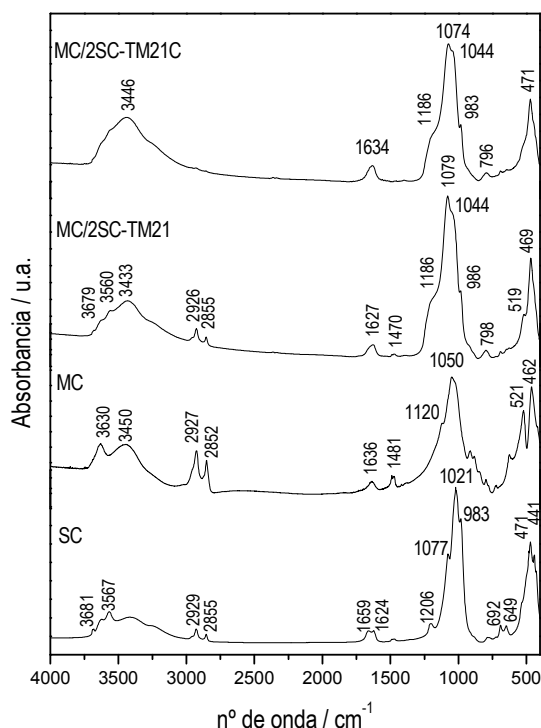


Figura V. 9. Espectros de IR en KBr de las organoarcillas MC y SC, de la organo-heteroestructura MC/2SC-TM21 y la heteroestructura MC/2SC-TM21C.

Mediante el análisis químico CHN (**tabla V.2**) se comprueba que el proceso de calcinación hace que se elimine prácticamente la totalidad de la materia orgánica, si bien quedan algunos restos como evidencia también el color grisáceo del material final. Este hecho coincide también con lo observado cuando se han preparado las heteroestructuras sílice/sepiolita (capítulo III) y puede ser debido a que se han producido procesos de pirólisis formándose un residuo de materiales carbonosos que quedan asociados al material final. Cuando se compara la superficie específica de la organo-heteroestructura MC/2SC-TM21 con la de la heteroestructura final después del tratamiento térmico, se observa que es mayor en esta última, tal y como ocurría en los sistemas sílice/sepiolita (**tabla III.2**) y sílice/montmorillonita antes y después de calcar (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006). La heteroestructura MC/2SC-TM21C tiene una superficie específica de aproximadamente 380 m²/g, valor más grande que el observado para la heteroestructura SC-TM21C (340 m²/g) y bastante próximo al de la heteroestructura sílice/montmorillonita (382 m²/g) (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006) lo que, teniendo en cuenta la menor cantidad de sepiolita y montmorillonita en el presente caso, apunta al papel sinérgico de la presencia de los dos tipos de partículas de arcilla en las propiedades texturales del material final.

Tabla V. 2. Valores del contenido en C, H, N deducido del análisis químico CHN y de la superficie específica para la organo-heteroestructura MC/2SC-TM21 y la heteroestructura MC/2SC-TM21C final.

Muestras	%C	%H	%N	S _{BET} (m ² /g)
MC/2SC-TM21	7,57	2,37	0,57	116
MC/2SC-TM21C	0,68	1,08	0,14	376

V.1.3. Efecto de la variación del precursor de SiO₂

Una vez comprobado que el método de heterocoagulación coloidal empleado permite obtener heteroestructuras montmorillonita/sepiolita homogéneas con alta superficie específica y dado que dicho método implica una transición sol-gel, parece razonable estudiar la influencia de varias de los precursores usados en las características de la heteroestructura final. Así, en primer lugar se ha variado el alcóxido de silicio precursor preparando heteroestructuras montmorillonita/sepiolita a partir de las organoarcillas MC y SC en una proporción 1:2

montmorillonita:sepiolita utilizando tetraetoxisilano (TEOS) y tetrabutoxisilano (TBOS) como precursores de sílice y comparándolo con el material obtenido a partir de TMOS.

Las imágenes de MEB (**Fig. V.10**) muestran el aspecto de las heteroestructuras preparadas a partir de los diferentes precursores de sílice, comprobándose que no hay grandes diferencias entre las distintas organo-heteroestructuras y heteroestructuras. La diferencia más importante corresponde a las formaciones de sílice generada. En el caso de los materiales generados a partir de TEOS y TBOS, la sílice parece más abundante y tiene la apariencia de un material “esponjoso” que aparece a veces aglomerado entre las fibras de sepiolita y montmorillonita.

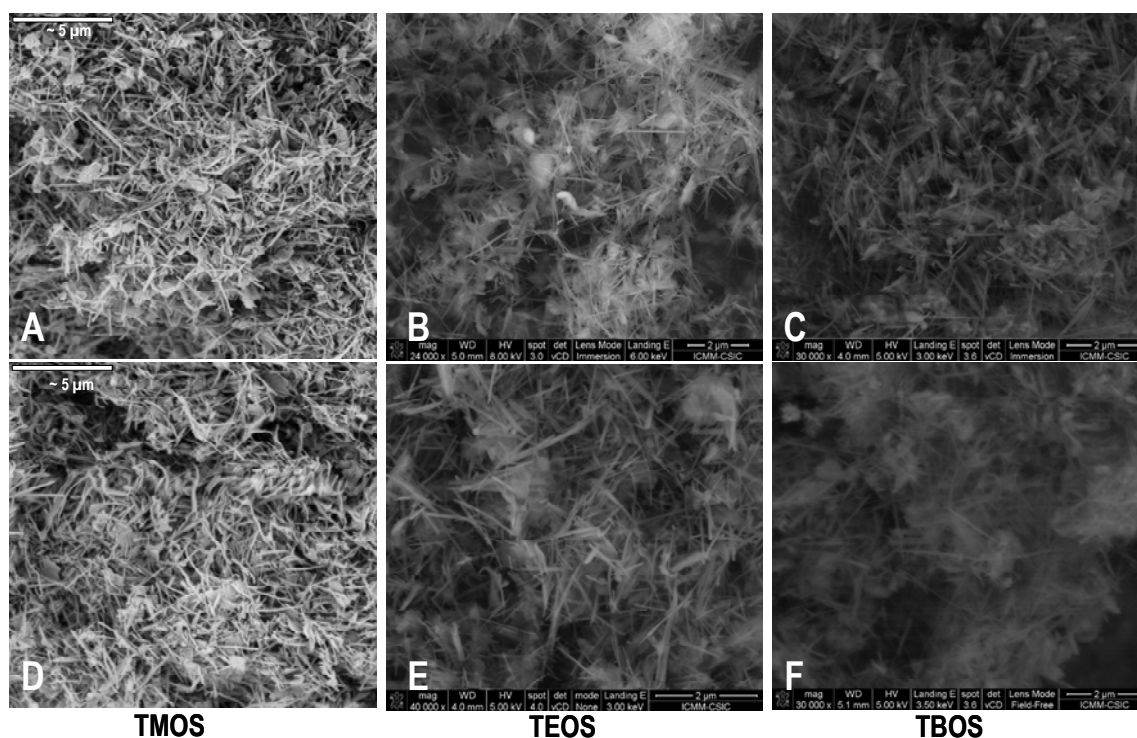


Figura V. 10. Imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras ensambladas obtenidas con distintos precursores de sílice, A) MC/2SC-TM21, B) MC/2SC-TE21 y C) MC/2SC-TB21; y de las heteroestructuras finales tras la calcinación a 500°C durante 5 horas con flujo de aire, D) MC/2SC-TM21C, E) MC/2SC-TE21C y F) MC/2SC-TB21C.

Las imágenes de MET (**Fig. V.11**) de las heteroestructuras finales muestran de nuevo una dispersión bastante homogénea de partículas de las dos arcillas, entre las cuales hay nanopartículas de sílice que actúan como cemento de las dos arcillas. Es de destacar que en el caso de las heteroestructuras preparadas a partir de TEOS y TBOS (**Fig. V.11B y V.11C**, respectivamente) presentan zonas con agregados de partículas de sílice corroborando las observaciones de MEB. Este diferente comportamiento puede estar relacionado con una incompleta incorporación de los alcoxisilanos entre las regiones organofílicas de las organoarcillas, lo que origina que una parte se hidrolice en el exterior y quede segregada. Este

comportamiento estaría de acuerdo con lo ya observado en las heteroestructuras sílice/sepiolita (capítulo III).

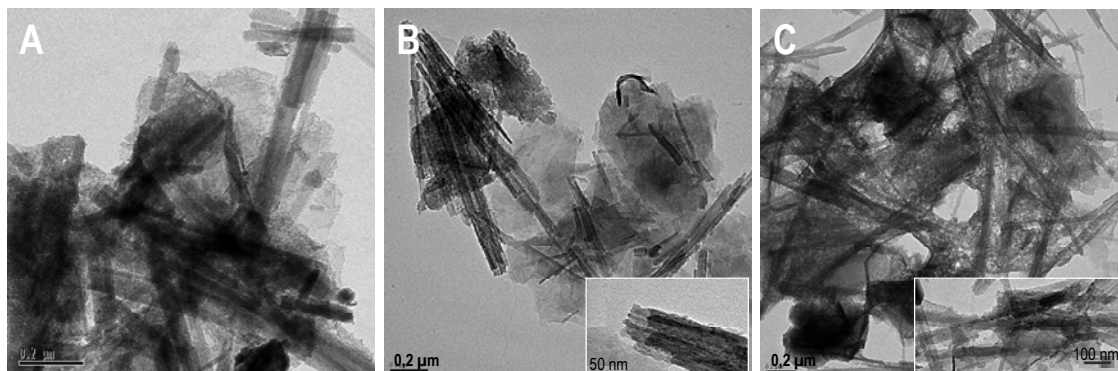


Figura V. 11. Imágenes de MET de las heteroestructuras obtenidas con diferentes precursores de sílice tras la calcinación a 500°C, 5 horas con flujo de aire, A) MC/2SC-TM21C, B) MC/2SC-TE21C y C) MC/2SC-TB21C.

Los difractogramas de DRX (**Fig. V.12A**) deben nuevamente indicar que la sepiolita mantiene su estructura en los materiales preparados. Como ya se ha dicho, en cuanto a la organo-heteroestructura preparada a partir de TMOS se detectaba un pico de escasa intensidad a aproximadamente 1,9 nm, indicando la presencia de una fase de montmorillonita intercalada por las cadenas alquilamonio. Este pico es más evidente en la organo-heteroestructura MC/2SC-TE21 preparada a partir de TEOS, apareciendo a 1,98 nm, a un ángulo algo menor que en la organomontmorillonita MC, lo que tentativamente puede interpretarse como que el TEOS ha podido penetrar en el espacio interlaminar, sin que se haya producido la deslaminación del filosilicato. Este pico desaparece en la heteroestructura final lo que apunta a que se ha logrado la deslaminación, algo que en las heteroestructuras sílice/esmectita reportadas por Letaïef y col., no se observaba completamente (Letaïef y Ruiz-Hitzky, 2003; Letaïef y col., 2006). En cuanto al TBOS, claramente los DRX apuntan a una deslaminación de la montmorillonita tanto en la organo-heteroestructura como en la heteroestructura.

Como ya se ha visto anteriormente, los aspectos más interesantes de los espectros IR de las organo-heteroestructuras y las heteroestructuras (**Fig. V.12B**), se refieren a las diferencias de los perfiles en la zona entre 1250 y 900 cm^{-1} donde aparecen las bandas relacionadas con las vibraciones de tensión del enlace Si-O. Las dos bandas más intensas que aparecen a aproximadamente 1075 cm^{-1} y a aproximadamente 1040 cm^{-1} se asocian a la suma de las vibraciones de la sílice y la sepiolita (1082 y 1077 cm^{-1}), y a la montmorillonita y la sepiolita (1050 y 1021 cm^{-1}), respectivamente. En el caso de los materiales preparados con TMOS la banda a 1074 cm^{-1} es más intensa que la banda a 1044 cm^{-1} , mientras que en el caso de los preparados

con TEOS y TBOS, ocurre lo contrario. Dado que la cantidad de sepiolita y montmorillonita es la misma en todas las muestras estas diferencias apuntan a distintas características en el SiO_2 formado. Por lo tanto, en el caso del empleo de TMOS como fuente de sílice al ser más intensa la banda hacia 1075 cm^{-1} indica que la cantidad de sílice presente en el material es mayor que en el caso del empleo de TEOS y TBOS, donde la banda de mayor intensidad es aquella asociada a la montmorillonita y sepiolita. Esto corrobora las diferencias observadas mediante MEB y MET.

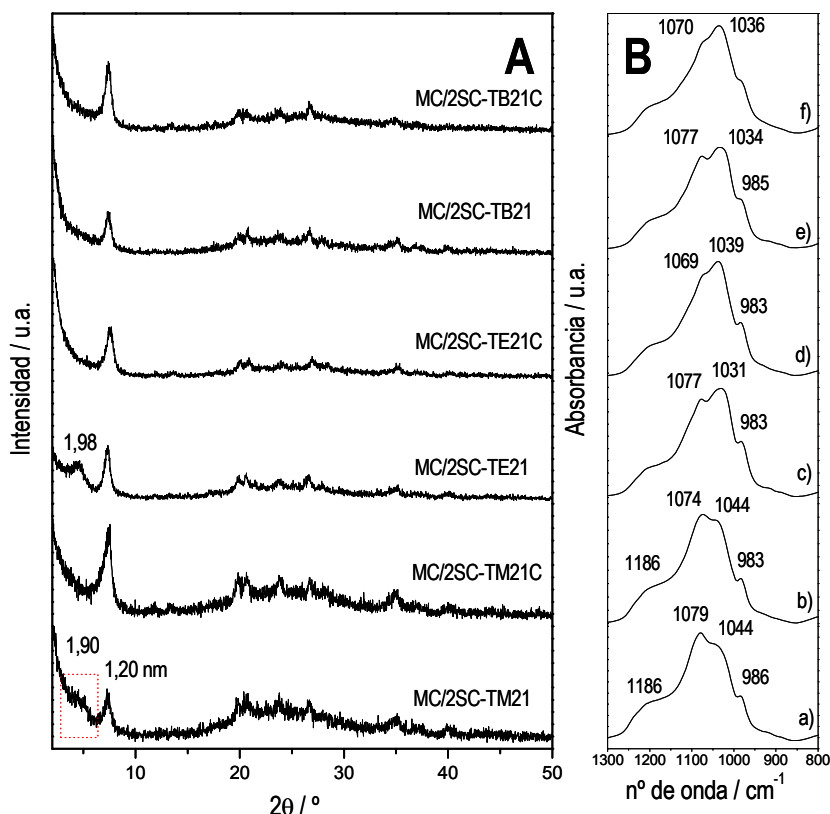


Figura V. 12. Difractogramas y espectros IR en KBr de las organo-heteroestructuras ensambladas con diferentes precursores de sílice, MC/2SC-TM21, MC/2SC-TE21 y MC/2SC-TB21 y las heteroestructuras finales obtenidas tras la calcinación (500°C , 5 h., flujo de aire).

Los resultados del análisis químico CHN (**tabla V.3**) muestran un mayor contenido en carbono en las organo-heteroestructuras formadas a partir de TEOS y TBOS, lo que apunta a que éstos alcóxidos no se han hidrolizado totalmente o no se ha eliminado el alcohol resultante de dicha reacción. Tras el tratamiento térmico el contenido en carbono final es muy similar en todos los casos ($\sim 1\%$), confirmando la práctica eliminación de la materia orgánica. De hecho, la heteroestructura MC/2SC-TE21C presenta un tono grisáceo más oscuro en consonancia con su mayor contenido en materia orgánica ($> 1\%$).

Tabla V. 3. Valores del contenido en C, H, N deducidos del análisis químico CHN de las organo-heteroestructuras ensambladas y las heteroestructuras obtenidas a partir de los alcóxidos precursores TMOS, TEOS y TBOS tras la calcinación (500°C, 5 h., flujo de aire).

Alcóxido	Muestras	%C	%H	%N
TMOS	MC/2SC-TM21	7,57	2,37	0,57
	MC/2SC-TM21C	0,68	1,08	0,14
TEOS	MC/2SC-TE21	11,15	2,86	0,69
	MC/2SC-TE21C	1,10	1,37	0,22
TBOS	MC/2SC-TB21	12,83	3,03	0,54
	MC/2SC-TB21C	0,73	1,39	0,14

Para conocer más a fondo las propiedades superficiales de las heteroestructuras sílice/montmorillonita-sepiolita preparadas a partir de los diferentes precursores de sílice se obtuvieron las correspondientes isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K. En la **figura V.13** se muestran las curvas obtenidas bajo las condiciones descritas en el apartado § II.3.1, para las arcillas de partida, las organo-heteroestructuras y las heteroestructuras obtenidas después del tratamiento térmico. Según la clasificación de la IUPAC, las isothermas de las organo-heteroestructuras pueden considerarse como isothermas del tipo IIb, no reversibles ya que presentan un ciclo de histéresis del tipo H3, no pudiéndose considerar como del tipo IV al no presentar un *plateau* a elevados valores de P/P_0 (Rouquerol y col., 1999). Como ya se ha mencionado en capítulos anteriores, estas isothermas son comunes en sólidos constituidos por agregados de partículas laminares o con poros no rígidos en forma de rendija. La adsorción de N_2 se produce sobre la superficie de las partículas hasta valores de P/P_0 cercanos a 1, pero una vez que la condensación se ha producido el estado del adsorbente se modifica con lo que la curva de desorción sigue un camino distinto a la curva de adsorción, hasta que la condensación se hace inestable a valores críticos de P/P_0 . En las isothermas de las organo-heteroestructuras se observa como al variar el alcóxido de silicio utilizado para generarla se mantiene la forma de la isoterma aunque varía el volumen de gas adsorbido a iguales presiones relativas. Cuanto más voluminoso es el alcóxido precursor, la porosidad del material resultante es mayor y, por lo tanto, mayores son los valores de otras propiedades superficiales: S_{BET} , volumen de microporos, etc.

En cuanto a las isothermas de las heteroestructuras se pueden describir como mezcla de isoterma I y II según la clasificación de la IUPAC (Rouquerol y col., 1999). Se observa un

considerable incremento en el volumen de N_2 adsorbido a bajas presiones relativas (< 0.01), asociándose a un comportamiento de isoterma tipo I, mientras que el resto de la isoterma es típicamente de tipo II. El comportamiento a bajas presiones relativas de las isotermas tipo I se asocia con la presencia de microporos en la heteroestructura (Rouquerol y col., 1999). Nuevamente, las variaciones observadas indican que los valores de S_{BET} , microporosidad, etc., son mayores a medida que aumenta el volumen del alcóxido empleado para la formación de la heteroestructura. Teniendo en cuenta las observaciones de MEB y MET, este hecho puede estar relacionado con la presencia de sílice amorfa formada por agregados de nanopartículas no intercaladas en la montmorillonita ni localizadas sobre las fibras de sepiolita, ya que el tamaño y número de estos agregados es mayor en las organo-heteroestructuras y heteroestructuras preparadas a partir de TEOS y TBOS.

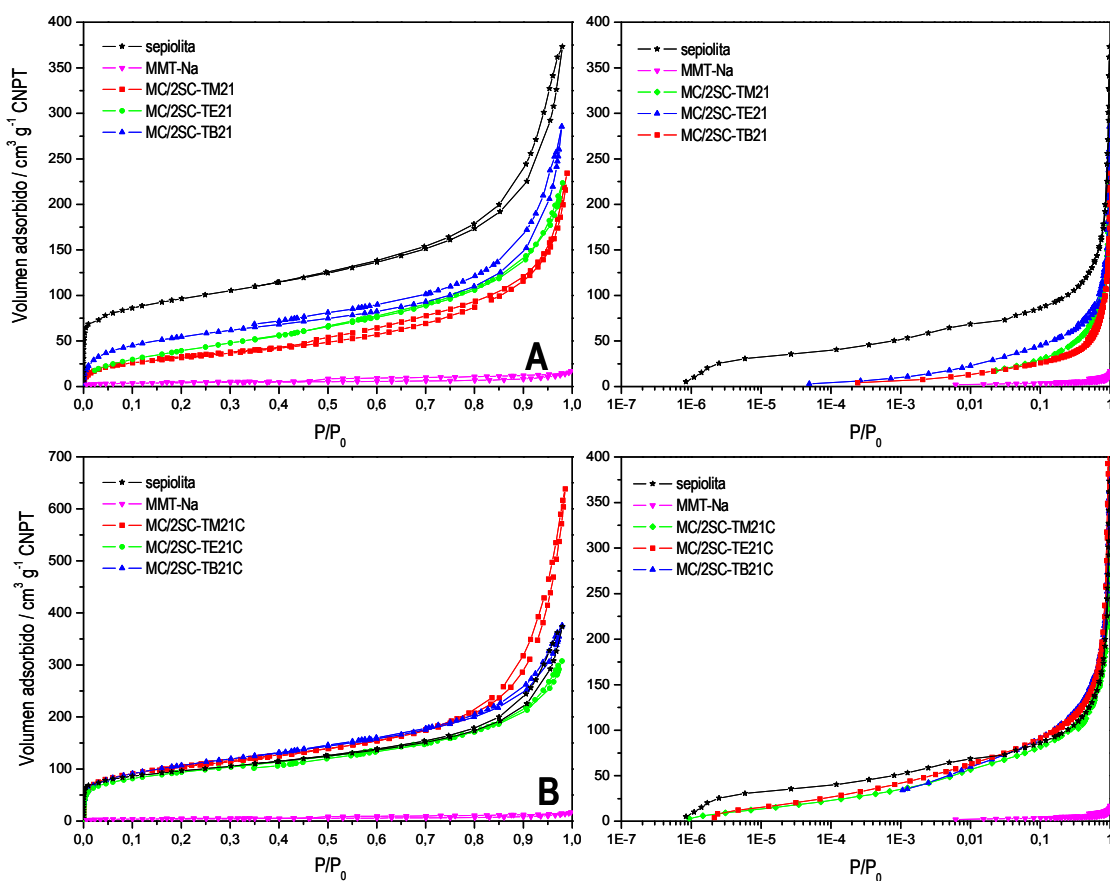


Figura V. 13. Isotermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de: (A) las organo-heteroestructuras ensambladas y (B) las heteroestructuras finales, tras calcinación, preparadas a partir de distintos alcóxidos precursores. Se han representado en escala lineal (izquierda) y en escala logarítmica (derecha). En todas ellas se incluyen las correspondientes a la sepiolita y a la MMT-Na de partida.

El estudio de la microporosidad de las organo-heteroestructuras y heteroestructuras ha sido determinado mediante las rectas “ t ” de de Boer (Lippens y de Boer, 1965) y los parámetros más

característicos se recogen en la **tabla V.4**. Extrapolando estas rectas hacia el eje de ordenadas es posible conocer la contribución de la microporosidad en la superficie específica de los materiales. Si la extrapolación no pasa por el origen de coordenadas refleja la presencia de microporos, mientras que cuando pasa por él indica su ausencia. En la **figura V.14** se han representado las rectas obtenidas para las diferentes organo-heteroestructuras y heteroestructuras, así como las arcillas de partida. La extrapolación de las rectas “t” de las diferentes organo-heteroestructuras y heteroestructuras pasa por el eje de abscisas en valores positivos por lo que refleja la existencia de microporos en las mismas, excepto en el caso de la organo-heteroestructura MC/2SC-TM21, que indica la ausencia de microporos en la misma lo que puede estar asociado a un recubrimiento por sílice de las fibras de sepiolita y las láminas de la montmorillonita, así como en el espaciado interlaminar.

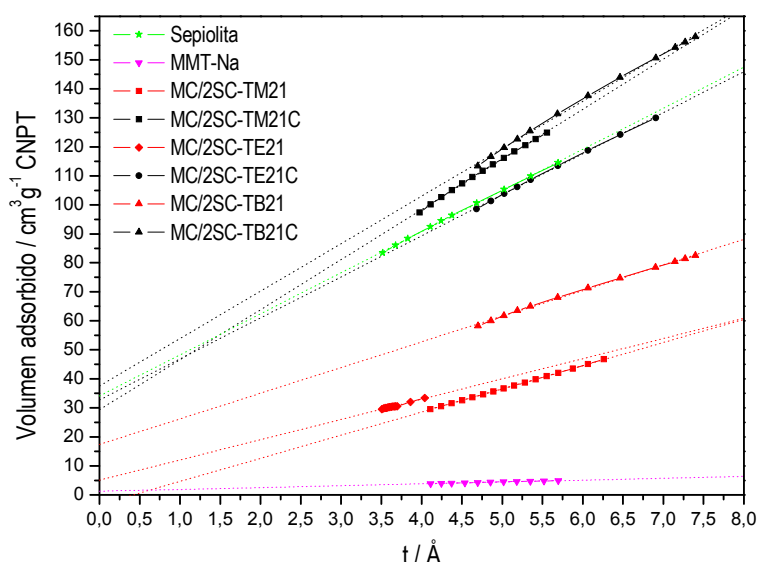


Figura V. 14. Representación de las rectas “t” obtenidas para la sepiolita y la montmorillonita-Na de partida, las organoheteroestructuras y heteroestructuras preparadas a partir de diferentes alcóxidos de silicio.

Los valores del área superficial de las organo-heteroestructuras y heteroestructuras calculados por el método BET (Brunauer y col., 1938), aplicando las condiciones indicadas en el apartado § II.3.1, indican que si bien las organo-heteroestructuras precursoras tienen valores que varían entre 100-200 m²/g; las heteroestructuras muestran siempre valores más elevados de superficie específica (en todos los casos superiores a 300 m²). Este hecho es lógico ya que el tensioactivo ha sido eliminado y por consiguiente aparece microporosidad en la matriz silícica “despejadas” de estos compuestos orgánicos. Las variaciones observadas en los valores de la superficie específica para las organo-heteroestructuras pueden estar relacionadas con las distintas características de la sílice generada a partir de cada alcóxido, hecho observado por las

técnicas de microscopía electrónica. La superficie total de las organo-heteroestructuras se debe mayoritariamente a la aportación de la superficie externa (100% - 66%) dándose el caso de que para MC/2SC-TE21 y MC/2SC-TB21 hay mayor aporte. Parece lo más probable que en estas dos últimas organo-heteroestructuras, la sílice generada aporta microporosidad. Las superficies específicas de las heteroestructuras preparadas a partir del TMOS y TBOS son bastante similares y mayores que las generadas con TEOS, hecho que puede estar relacionado con la mejor eliminación de la parte orgánica (según los datos de análisis químico elemental CHN).

Tabla V. 4. Propiedades texturales de las arcillas de partida, de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras finales generadas a partir de éstas con diferente precursor de sílice.

Muestra	S _{BET} (m ² /g) ^a	S _{EXT} (m ² /g) ^b	S _{MP} (m ² /g) ^c	V _{MP} (cm ³ /g) ^d	V _T * (cm ³ /g) ^e
Sepiolita	344	221	123	0,052	0,577
MMT-Na	13	10	3	0,002	0,024
MC/2SC-TM21	116	116	--	--	0,309
MC/2SC-TM21C	376	282	94	0,038	0,884
MC/2SC-TE21	136	108	28	0,008	0,571
MC/2SC-TE21C	336	222	114	0,049	0,476
MC/2SC-TB21	200	137	63	0,027	0,441
MC/2SC-TB21C	382	253	129	0,058	0,581

^a área superficial método BET; ^b superficie externa; ^c superficie de microporos;

^d volumen de microporos, calculados según recta t y ^e V_T volumen total de poros determinado a la máxima presión relativa.

Es de destacar que las heteroestructuras finales presentan valores de microporosidad mayores que la MMT-Na de partida y próximas, o incluso superiores a la sepiolita de partida. Teniendo en cuenta la presencia de la matriz silícica este hecho puede tener que ver con dos efectos: la naturaleza de la sílice generada y la localización de la misma entre fibras de sepiolita, entre láminas de esmectita y entre fibras y láminas, generando nuevos espacios porosos.

V.1.4. Efecto de la variación en la relación alcóxido de silicio:arcilla

Dado el efecto que la sílice formada puede tener en las características y propiedades de las heteroestructuras montmorillonita/sepiolita formadas, se ha estudiado la influencia de la cantidad de precursor de sílice empleado para ensamblar las arcillas. Para el estudio se ha elegido el TMOS debido a que genera heteroestructuras más homogéneas y uniformes que en el caso de

los otros dos alcóxidos ensayados, y porque puede ser comparado también con los resultados del capítulo III (heteroestructuras sílice/sepiolita). Se han empleado cantidades del mismo, capaces de generar materiales con una relación SiO_2 :arcilla, 1:1, y 3:1, siguiéndose el protocolo de preparación descrito anteriormente (§ II.2.3.b). Los tiempos de gelificación varían en función de la cantidad de TMOS añadido, siendo de 4 minutos para la proporción 1:1, 2 minutos para la 2:1 y 3 minutos para la 3:1. La coloración de las organo-heteroestructuras ensambladas generadas es similar en todos los casos (blancas), mientras que las heteroestructuras obtenidas después del tratamiento térmico (500°C, 5 h., flujo de aire) tienen un tono grisáceo probablemente debido a la presencia de residuo carbonoso formado en ellas. Este tono grisáceo se hace más intenso cuanto mayor es la cantidad de TMOS añadido, lo que apunta a su contribución en el atrapamiento de materia orgánica en la muestra capaz de generar compuestos carbonosos.

A partir del análisis químico elemental CHN (**Tabla V.5**) se observa que la variación en contenido de carbono en las organo-heteroestructuras ensambladas disminuye al aumentar la cantidad de sílice presente en el material, lo que puede ser debido al efecto de dilución de la mezcla MC y SC en la sílice generada, ya que los restos de materia orgánica relacionada con el alcóxido precursor es pequeña en todos los casos. En las heteroestructuras finales pasa lo mismo, esto es, a mayor cantidad de sílice en la heteroestructura el contenido en carbono disminuye, si bien el color de las muestras es más oscuro. Este fenómeno es debido a que a mayor cantidad de sílice presente en la heteroestructura existe una mayor diferencia entre el valor teórico de % en carbono con el experimental, explicando por tanto la intensificación de la coloración. El valor teórico ha sido calculado tomando como referencia el 1,18 % de carbono para la proporción 1:1. Por tanto, para la 1:2 sería 0,59, que es menor que 0,68; y para la relación 1:3 sería 0,39, que es evidentemente menor que 0,54. Este exceso puede ser debido a una pirólisis más dificultosa del material orgánico como consecuencia del impedimento ejercido por un mayor recubrimiento de sílice.

La **figura V.15** muestra algunas imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras ensambladas y de las heteroestructuras montmorillonita/sepiolita finales con diferentes relaciones SiO_2 :arcilla. En las imágenes A y D correspondientes a la organo-heteroestructura MC/2SC-TM11 y a la heteroestructura MC/2SC-TM11C, respectivamente, se observan dos tipos de zonas, una en la que las fibras de sepiolita están aglomeradas a las partículas de montmorillonita por efecto de la sílice y otra en la que sólo aparecen aglomeraciones de sílice. La razón de este aspecto en el material obtenido puede estar relacionada con la poca cantidad de

sílice, insuficiente para recubrir todas las partículas de arcilla. Cuando se observa el material con una proporción 3:1 en SiO_2 :arcilla, teniendo la organo-heteroestructura MC/2SC-TM31, y la heteroestructura MC/2SC-TM31C (**Fig. V.15C** y **F**, respectivamente) se observa que las partículas de arcilla están recubiertas por nanopartículas de sílice. Pero comienza a existir un exceso de sílice y se pueden detectar zonas que presentan aglomeraciones de partículas de éstas. El aspecto de las heteroestructuras finales observado mediante MET (**Fig. V.16**) confirma que la heteroestructura MC/2SC-TM11C preparada con una relación 1:1 sílice:arcilla (**Fig. V.16A**) es menos homogénea y las partículas de arcilla tienen un recubrimiento incompleto por nanopartículas. Como se ha comentado ya, la muestra MC/2SC-TM21C (**Fig. V.16B**) es bastante homogénea en el recubrimiento de sepiolita y montmorillonita con nanopartículas de sílice, mientras que en el caso de las heteroestructuras MC/2SC-TM31C (**Fig. V.16C**), hay zonas donde se originan agregados entre nanopartículas de sílice además del recubrimiento de ambas arcillas.

En general se puede decir que los materiales se parecen bastante ya sea a partir de las observaciones por MEB como por MET, pero la distinta cantidad de sílice hace que ésta se vaya agregando de diferente manera sobre las fibras de sepiolita y que incluso se llegue a segregar parte de la misma en el caso de la proporción SiO_2 :arcilla 3:1.

Tabla V. 5. Valores del análisis químico CHN y de la superficie específica de las organo-heteroestructuras con distintas proporciones SiO_2 :arcilla, y de las respectivas heteroestructuras obtenidas por calcinación (500°C, 5 h., flujo de aire).

SiO_2 :arcilla	Muestra	%C	%H	%N	S_{BET} (m^2/g)
1:1	MC/2SC-TM11	10,67	2,94	0,78	49
	MC/2SC-TM11C	1,18	1,51	0,18	213
2:1	MC/2SC-TM21	7,57	2,37	0,57	116
	MC/2SC-TM21C	0,68	1,08	0,14	376
3:1	MC/2SC-TM31	4,68	1,97	0,32	157
	MC/2SC-TM31C	0,54	1,32	0,12	298

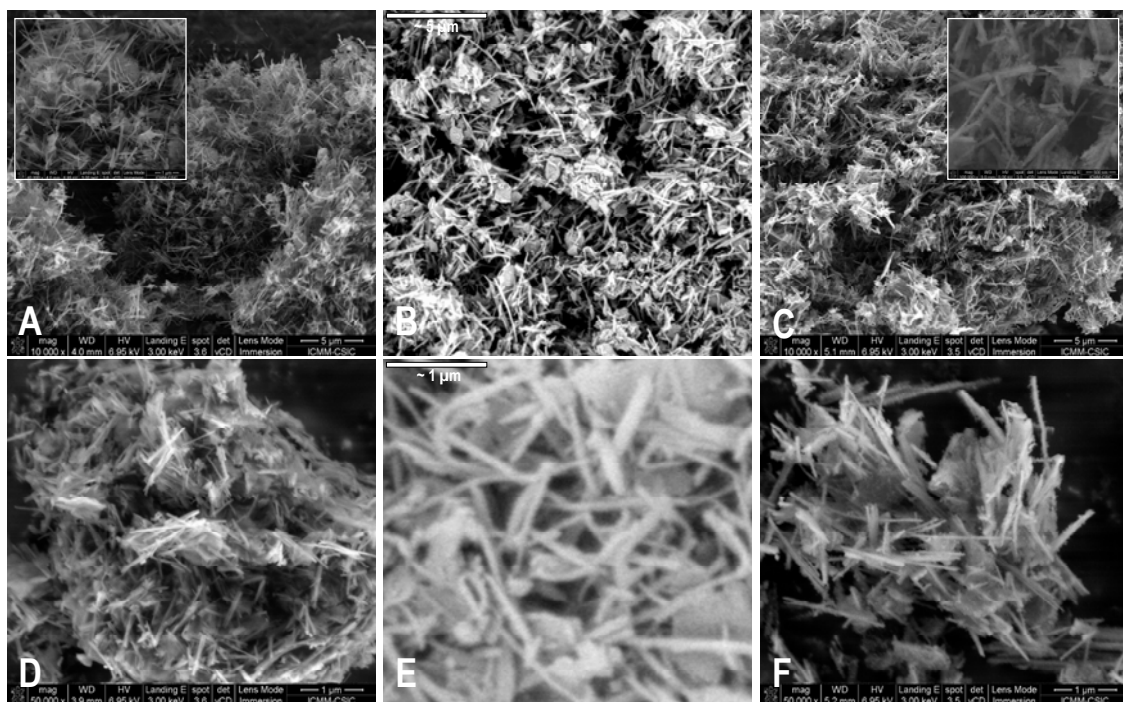


Figura V. 15. Imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras ensambladas obtenidas con distintas proporciones de precursor de sílice:arcilla, A) MC/2SC-TM11, B) MC/2SC-TM21, C) MC/2SC-TM31; y de las heteroestructuras tras la calcinación (500°C, 5 h., flujo de aire), D) MC/2SC-TM11C, E) MC/2SC-TM21C y F) MC/2SC-TM31C.

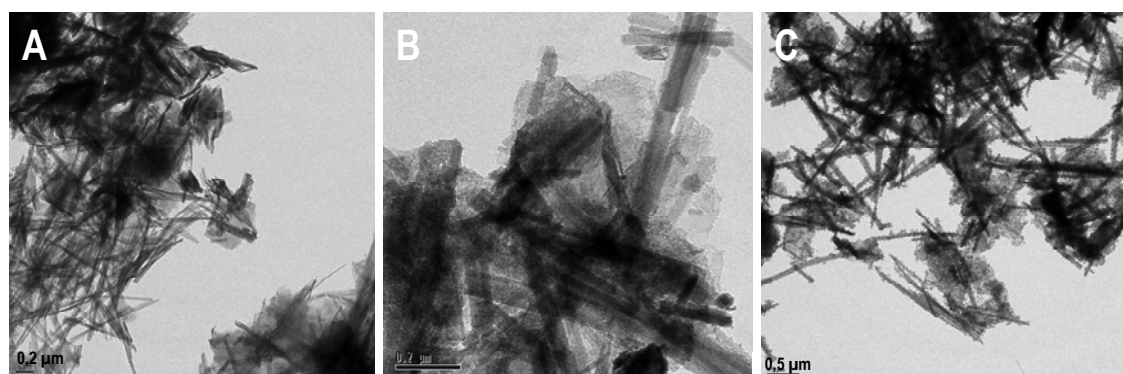


Figura V. 16. Imágenes de MET de las heteroestructuras obtenidas con distinta proporción de precursor de sílice:arcilla tras calcinar (500°C, 5 h., flujo de aire), A) MC/2SC-TM11C, B) MC/2SC-TM21C, y C) MC/2SC-TM31C.

Los difractogramas de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras finales (**Fig. V.17A**) indican que según aumenta la cantidad de TMOS, la intensidad de los picos característicos de la sepiolita disminuyen de intensidad debido a efectos de dilución. Es decir, que a mayor cantidad de alcóxido se forma más sílice y que la zona entre 20 y 35° (2θ) se hace más intensa. En cuanto al filosilicato, en la organo-heteroestructura preparada con una cantidad 1:1 el pico a 1,90 nm es más intenso, que en las otras dos proporciones, lo que supone que permanece una mayor proporción de organomontmorillonita no intercalada con sílice. Este pico

desaparece en todos los casos tras la calcinación apuntando a que finalmente se ha producido una deslaminación al menos parcial.

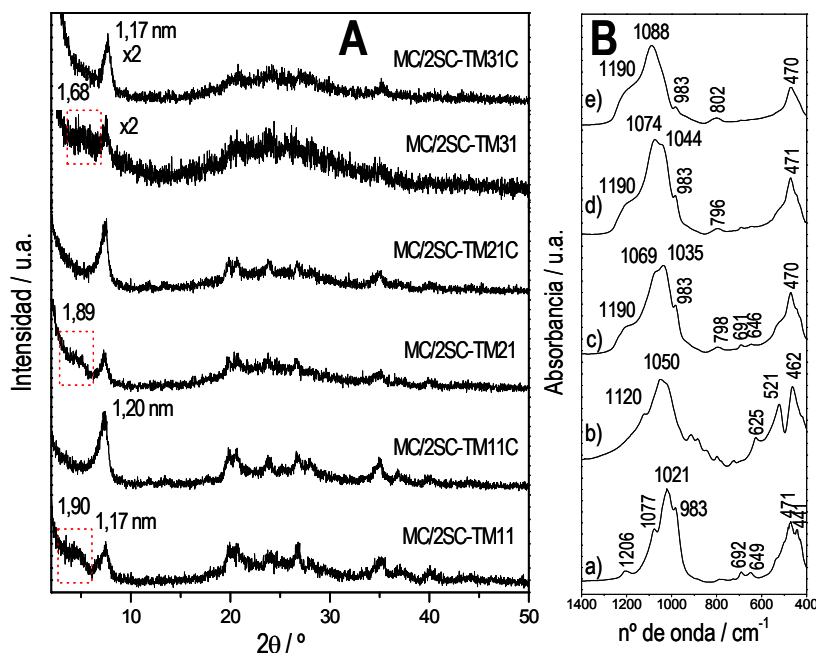


Figura V. 17. A) Difractogramas de las organo-heteroestructuras ensambladas obtenidas con distintas proporciones SiO_2 :arcilla, y las respectivas heteroestructuras tras calcinar (500°C , 5 h., flujo de aire); B) Espectros de IR en KBr de las organoarcillas SC (a) y MC (b) y de las heteroestructuras MC/2SC-TM11C (c), MC/2SC-TM21C (d) y MC/2SC-TM31C (e) obtenidas con distintas proporciones SiO_2 :arcilla tras la calcinación.

Mediante espectroscopia IR (Fig. V.17B) se observan las diferencias entre las bandas características de las vibraciones de tensión ν_{SiO} . Cuanto mayor es la cantidad de sílice presente en la heteroestructura obtenida tras la calcinación se va formando el perfil característico de la presencia de SiO_2 en ella con una banda centrada a 1088 cm^{-1} acompañada de un hombro a 1190 cm^{-1} (Moenke, 1974). Como se puede apreciar en el material MC/2SC-TM11C, con relación 1:1 la suma de las bandas de tensión Si-O-Si aparecen a 1069 y 1035 cm^{-1} , siendo ésta última la más intensa, asociada a las bandas de montmorillonita y sepiolita. Cuando se aumenta la relación a 2:1 éstas dos bandas se desplazan hacia mayor número de ondas, a 1074 y 1044 cm^{-1} , indicando un incremento en las interacciones. Además en este caso la banda a 1074 cm^{-1} es más intensa que la de 1044 cm^{-1} , lo que indica una mayor presencia y condensación de sílice. En la heteroestructura con relación 3:1 aparece una sola banda a 1088 cm^{-1} haciéndose más significativa la banda debido a una mayor presencia y policondensación de sílice en el material. También se observa que a medida que aumenta la proporción de sílice, las bandas de deformación Si-O-Si de la sepiolita a 692 y 649 cm^{-1} van disminuyendo de intensidad debido a

los efectos de dilución de la arcilla en el material resultante, ya que la relación montmorillonita/sepiolita es siempre la misma.

En la **tabla V.5** se muestran también los valores de las áreas específicas BET de las organo-heteroestructuras y de sus heteroestructuras. En los materiales no calcinados se observa que al ir aumentando la relación sílice:arcilla, el área específica obtenida es mayor pudiendo ser debido a la formación de una mayor cantidad de nanopartículas de sílice que en gran medida se depositan sobre la sepiolita como se ha visto en MEB y MET (**Fig. V.15 y V.16**, respectivamente). Las heteroestructuras una vez calcinadas presentan áreas específicas mayores que su precursor debido a la eliminación de la materia orgánica y a la posible formación de microporos. En las organo-heteroestructuras la superficie específica aumenta con el contenido en SiO_2 y aunque esto podría esperarse también en las heteroestructuras no ocurre así. La mayor superficie específica corresponde a la heteroestructura con una proporción 2:1 debido tal vez a que cuando hay mucha sílice se favorece una compactación y aglomeración de partículas de arcillas. Por lo tanto parece claro que la heteroestructura más homogénea y con mayor área específica corresponde a la formada con una proporción 2:1 sílice:arcilla.

V.1.5. Efecto de la variación en la relación montmorillonita:sepiolita

Otro de los parámetros evaluados ha sido la influencia de la relación montmorillonita:sepiolita utilizada a fin de obtener diferentes tipos de heteroestructuras. Se han utilizado las organoarcillas MC y SC, variando las relaciones montmorillonita:sepiolita: 10:1, 5:1, 1:1, 1:5 y 1:10. En esta serie de experiencias se ha empleado TMOS como alcóxido de silicio precursor en una relación 2:1 sílice:arcilla y las organo-heteroestructuras y heteroestructuras obtenidas se han comparado con la obtenida previamente con la proporción 1:2. El protocolo de preparación ha sido similar al ya descrito y se recoge en la parte experimental (§ II.2.3.b). Los tiempos de gelificación observados varían en función de la cantidad relativa de organoarcillas, siendo más largos cuanto mayor es la cantidad de organomontmorillonita presente, observándose variaciones que van desde 1 minuto para la relación MONT:SEP 1:10 hasta 12 minutos para la proporción 10:1. Es de destacar que para las proporciones 1:1, 1:2, 1:5 y 1:10, donde se va variando la cantidad de sepiolita, los tiempos de gelificación varían en un tiempo de segundos. Como en los casos anteriores todas las organo-heteroestructuras ensambladas presentan un tono blanquecino, mientras que las heteroestructuras obtenidas después del tratamiento térmico son grisáceas. Este tono grisáceo se hace menos intenso al aumentar la cantidad de sepiolita presente en la proporción, lo que está corroborado por la cantidad de carbono determinado en la muestra.

En la **tabla V.6** se recogen los valores del análisis químico elemental CHN de las diferentes organo-heteroestructuras ensambladas y de las heteroestructuras finales generadas. Se observa en todos los casos un bajo contenido final en materia orgánica (< 1% C). En estos materiales al contrario que en los preparados con distintos precursores de SiO₂ o con distintas proporciones de precursor de SiO₂, prácticamente todas las muestras mantienen parecidos contenidos en carbono.

Tabla V. 6. Valores de análisis químico CHN y superficie específica BET de las organo-heteroestructuras con diferentes proporciones montmorillonita (MONT):sepiolita (SEP) y de las heteroestructuras finales generadas tras el tratamiento térmico (500°C, 5 h., flujo de aire).

Muestra	Relación	%C	%H	%N
	MONT:SEP			
10MC/SC-TM21	10:1	9,78	2,67	0,62
10MC/SC-TM21C	10:1	0,73	1,38	0,18
5MC/SC-TM21	5:1	10,40	2,75	0,69
5MC/SC-TM21C	5:1	0,67	1,40	0,16
MC/SC-TM21	1:1	11,12	2,75	0,72
MC/SC-TM21C	1:1	0,74	1,16	0,16
MC/2SC-TM21	1:2	7,57	2,37	0,57
MC/2SC-TM21C	1:2	0,68	1,08	0,14
MC/5SC-TM21	1:5	5,96	1,99	0,30
MC/5SC-TM21C	1:5	0,70	1,02	0,14
MC/10SC-TM21	1:10	6,89	2,07	0,27
MC/10SC-TM21C	1:10	0,65	1,06	0,17

En las **figuras V.18 y V.19** se muestran las imágenes de MEB y MET, respectivamente, de las heteroestructuras preparadas con las distintas proporciones montmorillonita:sepiolita (desde 10:1 a 1:10). Cuando la concentración de montmorillonita es mayor que la de sepiolita, heteroestructuras 10MC/SC-TM21C y 5MC/SC-TM21C (**Fig. V.18A - Fig. V.19A**; y **Fig. V.18B - Fig.19B**, respectivamente), se observa que se produce una dispersión bastante homogénea de las dos arcillas y que la montmorillonita se deslaminar, con las partículas de esta arcilla recubiertas por partículas de SiO₂ de tamaño aproximado de 10 µm como se puede apreciar

también en las imágenes con más aumento de cada una (detalles en **Fig. V.18A y 18B**). No se aprecian aglomerados de partículas de montmorillonita recubiertas y pegadas a las fibras de sepiolita. En las heteroestructuras con un contenido aproximado de montmorillonita y sepiolita, como es el caso de las heteroestructuras con contenidos 1:1 y 1:2, MC/SC-TM21C y MC/2SC-TM21C (**Fig. V.18C – Fig. V.19C**; y **Fig. V.18D – Fig. V.19D**, respectivamente) es clara la presencia mayoritaria de fibras de sepiolita, mostrando también un aspecto bastante homogéneo donde se entremezclan fibras de sepiolita con láminas de montmorillonita. Cuando el contenido en sepiolita es muy significativo, como en las heteroestructuras MC/5SC-TM21C y MC/10SC-TM21C (**Fig. V.18E – Fig. V.19E**; y **Fig. V.18F – Fig. V.19F**, respectivamente) con proporciones montmorillonita:sepiolita 1:5 y 1:10, respectivamente, la cantidad de fibras de sepiolita es tan grande con respecto a las partículas de montmorillonita que éstas apenas se distinguen en el material. En estos casos, la sílice se fija sobre las fibras de sepiolita actuando como un cemento de las escasas partículas de montmorillonita presente, creándose un entramado de los tres componentes.

A partir de los difractogramas de RX (**Fig. V.20**) se comprueba que incluso cuando es mayoritaria la montmorillonita en el material no se observa la reflexión (001) lo que apunta a un proceso de deslaminación de la esmectita casi total. La reflexión a 1,17 nm relacionada con el plano (110) de la sepiolita aumenta de intensidad al aumentar el contenido en sepiolita en el material.

De los espectros IR de las heteroestructuras obtenidas con distintas proporciones montmorillonita:sepiolita (**Fig. V.20**) se observa que al aumentar la cantidad de montmorillonita presente en la heteroestructura la banda de mayor intensidad aparece a menores números de onda (1069 cm^{-1}). A medida que aumenta el contenido en sepiolita se desplaza dicha banda hacia valores más altos de número de onda (1077 cm^{-1}) en muestras con relación 1:1 montmorillonita:sepiolita. La heteroestructura con proporción 1:2 montmorillonita:sepiolita muestra dos bandas, a 1074 y 1044 cm^{-1} , que al aumentar la proporción en sepiolita muestra una sola banda a 1086 cm^{-1} , siendo más similar al perfil de SiO_2 (§ III.2.1., Fig.III.10) (Moenke, 1974). Por tanto se puede llegar a la conclusión de que a mayor cantidad de sepiolita presente en la heteroestructura se consigue una mayor policondensación de sílice. También se observa que a medida que va disminuyendo la cantidad de montmorillonita presente, a medida que aumenta la presencia de sepiolita va desapareciendo la banda a 800 cm^{-1} asociada a la montmorillonita, mientras que va aumentando de intensidad la banda a 983 cm^{-1} característica de la sepiolita.

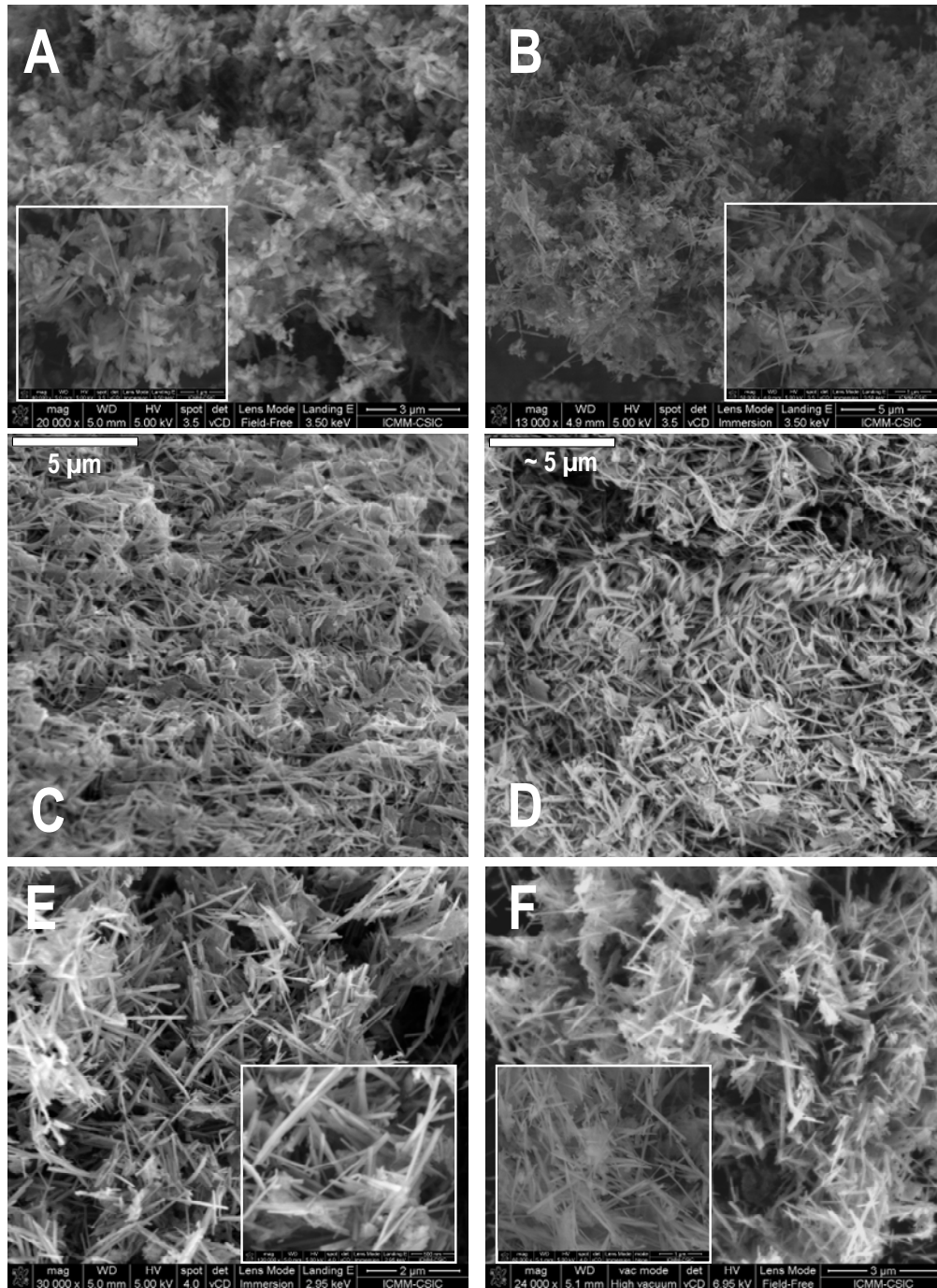


Figura V. 18. Imágenes de MEB de las heteroestructuras con distinto contenido relativo en MONT:SEP, A) 10:1, 10MC/SC-TM21C, B) 5:1, 5MC/SC-TM21C, C) 1:1, MC/SC-TM21C, D) 1:2, MC/2SC-TM21C, E) 1:5, MC/5SC-TM21C y F) 1:10, MC/10SC-TM21C.

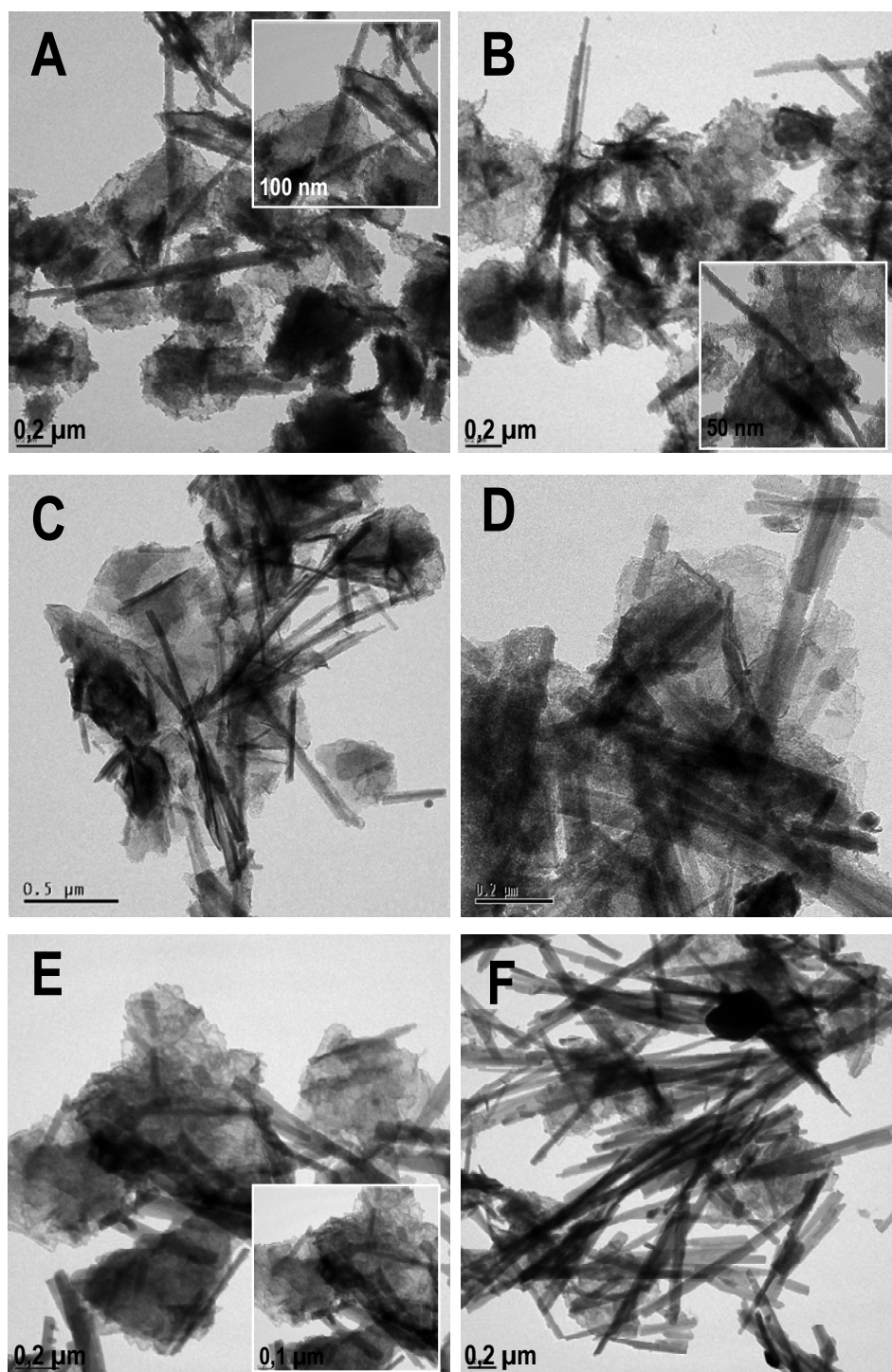


Figura V. 19. Imágenes de MET de las diferentes heteroestructuras, A) 10:1, 10MC/SC-TM21C, B) 5:1, 5MC/SC-TM21C, C) 1:1, MC/SC-TM21C, D) 1:2, MC/2SC-TM21C, E) 1:5, MC/5SC-TM21C y F) 1:10, MC/10SC-TM21C.

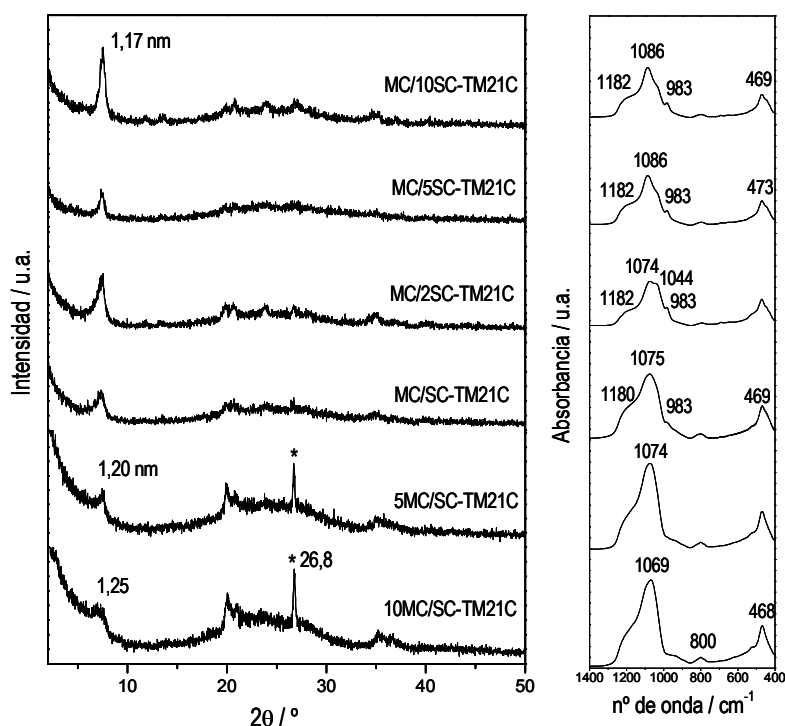


Figura V. 20. Difractogramas de RX y espectros IR (región 1400-400 cm^{-1}) de las heteroestructuras preparadas con distintas proporciones montmorillonita:sepiolita. * impurezas de cuarzo en la MMT-Na de partida

Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno a 77 K de las organo-heteroestructuras (**Fig. V.21A**) son de tipo IIb, no reversibles ya que presentan un ciclo de histéresis de tipo H3 (Rouquerol y col., 1999), características de sólidos constituidos por agregados de partículas laminares o con poros no rígidos en forma de rendija. Estas isothermas se encuentran entre las correspondientes a la montmorillonita y a la sepiolita (**Fig. V21A**), y en ellas se observa como al aumentar la cantidad de sepiolita la forma de la isoterma se mantiene, asimilándose a la sepiolita, aunque varía el volumen adsorbido a iguales presiones relativas. Este hecho implica que hay fibras no recubiertas de sílice. Este fenómeno puede tener su origen en el aporte de mayor micro- y mesoporosidad por parte de la sepiolita a la heteroestructura final, lo que también se refleja en un aumento de las propiedades texturales (área superficial, volumen de microporosos, etc) como se verá a continuación.

Las heteroestructuras finales generadas a partir del tratamiento térmico de las organo-heteroestructuras descritas (**Fig. V21B**) muestran una isoterma mezcla de isoterma I y II, según la clasificación de la IUPAC (Rouquerol y col., 1999). En efecto, se observa un considerable incremento en el volumen de N_2 adsorbido a bajas presiones relativas ($< 0,01$), asociándose a un comportamiento de isoterma de tipo I, mientras que el resto de la isoterma es típicamente de tipo II. El comportamiento a bajas presiones relativas de la isoterma tipo I se asocia con la presencia

de microporos en la heteroestructura (Rouquerol y col., 1999), lo que contribuye a su vez, como veremos a continuación, al aumento de los valores de S_{BET} , microporosidad, etc., respecto a los obtenidos para las organo-heteroestructuras ensambladas. En las heteroestructuras finales, se observa que las isothermas de los materiales correspondientes a las proporciones montmorillonita:sepiolita 1:5 y 1:10 son similares, indicando por tanto que una vez eliminado el tensioactivo la micro- y mesoporosidad generada son parecidas, aún teniendo el doble de sepiolita una de la otra, estando ambas, en términos de volumen de nitrógeno adsorbido, por debajo de la isoterma de la sepiolita de partida. Sin embargo, las heteroestructuras generadas con proporciones 1:1 y 1:2 muestran una isoterma por encima de la sepiolita de partida, aumentando considerablemente el volumen adsorbido al disminuir la sepiolita presente en el sistema pudiendo ser debido a un efecto sinérgico entre las fibras de sepiolita y las láminas exfoliadas de la montmorillonita. En todos los casos, la adsorción de nitrógeno es mayor que en el caso de la montmorillonita de partida.

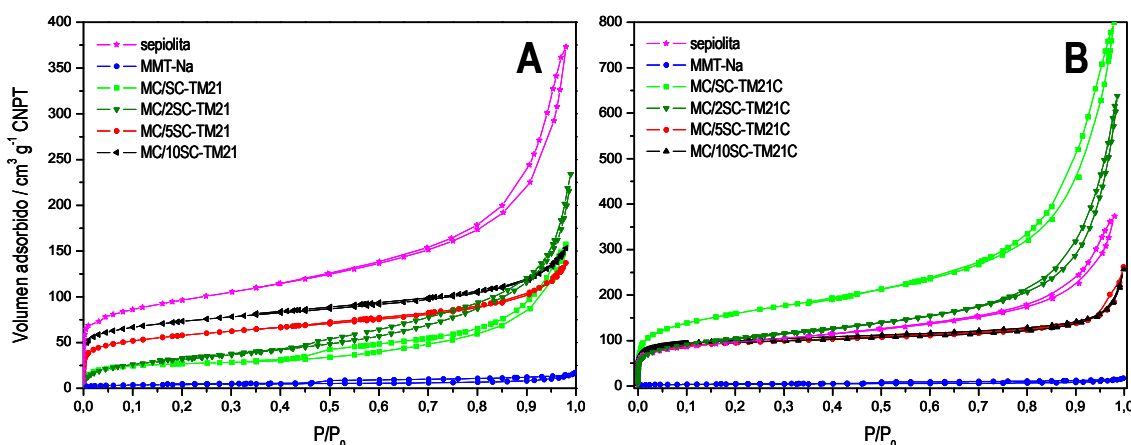


Figura V. 21. Isothermas de adsorción-desorción de N_2 a 77 K de: (A) las organoheteroestructuras ensambladas y (B) las heteroestructuras finales, tras calcinación, preparadas a partir de distintas proporciones montmorillonita:sepiolita. En todas ellas se incluyen las correspondientes a la sepiolita y a la montmorillonita-Na de partida.

Los parámetros relacionados con la microporosidad de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras generadas tras la calcinación se han calculado a partir de las rectas “I” (Fig. V.22) como ya se indicó en la parte § V.1.3. Estos resultados se han recogido en la **tabla V.7**, junto a otros valores relativos a las propiedades texturales, incluyéndose las correspondientes a las arcillas de partida. Los valores de superficie específica correspondientes a las organo-heteroestructuras precursoras se encuentra entre los 100 y 270 m²/g; mientras que en las heteroestructuras finales presentan valores más elevados (> 300 m²/g). La superficie específica de las organo-heteroestructuras aumenta a medida que la cantidad de sepiolita presente en ellas es mayor. Sin embargo, esta relación no se mantiene en las heteroestructuras finales,

presentando valores más elevados los sistemas en los que la cantidad de sepiolita es similar a la de montmorillonita. Además, estas heteroestructuras tienen valores por encima de la superficie específica de la sepiolita, lo que apunta a un efecto sinérgico entre las fibras de sepiolita y las láminas exfoliadas de la montmorillonita. Puede observarse que la superficie específica de las organo-heteroestructuras MC/SC-TM21 y MC/5SC-TM21 se debe a un aporte casi del 50% de la superficie externa y la microporosa, mientras que en el caso del sistema MC/10SC-TM21 (con mayor contenido en sepiolita) el área BET viene determinada mayoritariamente por la superficie de microporos (67%). En las heteroestructuras es evidente que el tratamiento térmico para generarlas hace que aumenten el volumen y la superficie de microporos, respecto a las organo-heteroestructuras, debido a la eliminación de la materia orgánica. También como consecuencia de esta eliminación y de la completa condensación de la red de sílice, se observa un aumento considerable de la superficie externa en las heteroestructuras generadas.

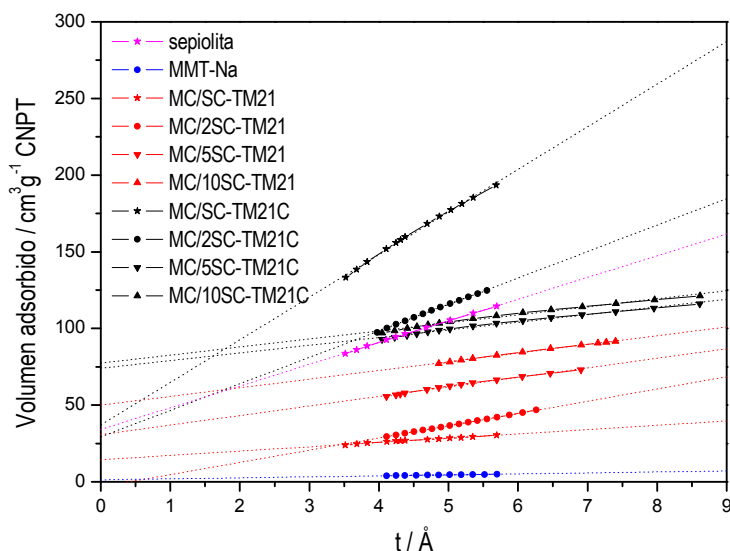


Figura V. 22. Representación de las rectas “t” obtenidas para la sepiolita y la montmorillonita-Na de partida, las organoheteroestructuras y heteroestructuras preparadas a partir de diferentes proporciones montmorillonita:sepiolita.

Para completar el estudio de las propiedades superficiales de las heteroestructuras finales se han determinado las distribuciones del tamaño de microporos mediante el método clásico de Horvath-Kawazoe (Horvath y Kawazoe, 1983) considerando poros en rendija, obteniéndose las gráficas que se muestran en la **figura V.23**. Las curvas de distribución de tamaño de microporo son similares para los sistemas con mayor contenido en sepiolita (MC/2SC-TM21C, MC/5SC-TM21C y MC/10SC-TM21C), describiendo una distribución unimodal, cuyo máximo corresponde a un tamaño medio de microporos de aproximadamente 5 Å

(0,5 nm). Este comportamiento sugiere una distribución de microporos homogénea debida a la presencia mayoritaria de fibras de sepiolita. Por el contrario, el caso de la heteroestructura MC/SC-TM21C, donde la proporción montmorillonita:sepiolita es 1:1, la distribución de microporos muestra una curva con microporos comprendidos entre los 6 y los 14 Å (0,6 y 1,4 nm). Este sistema no es tan homogéneo como los anteriores debido a la contribución de los microporos de ambas arcillas, al encontrarse en igual relación en la heteroestructura final.

Tabla V. 7. Propiedades texturales de las arcillas de partida, de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras generadas con diferentes proporciones montmorillonita:sepiolita.

Muestra	MONT:SEP	S _{BET} (m ² /g) ^a	S _{EXT} (m ² /g) ^b	S _{MP} (m ² /g) ^c	V _{MP} (cm ³ /g) ^d	V _T (cm ³ /g) ^e
Sepiolita		344	221	123	0,052	0,577
MMT-Na		13	10	3	0,002	0,024
MC/SC-TM21	1:1	101	44	58	0,022	0,243
MC/SC-TM21C		572	437	135	0,054	1,236
MC/2SC-TM21	1:2	116	116	--	--	0,309
MC/2SC-TM21C		376	282	94	0,038	0,884
MC/5SC-TM21	1:5	210	100	110	0,046	0,212
MC/5SC-TM21C		357	78	279	0,153	0,41
MC/10SC-TM21	1:10	267	88	179	0,077	0,237
MC/10SC-TM21C		372	82	290	0,119	0,400

^a área superficial método BET; ^b superficie externa; ^c superficie de microporos; ^d volumen de microporos, calculados según recta t y ^e V_T volumen total de poros determinado a la máxima presión relativa.

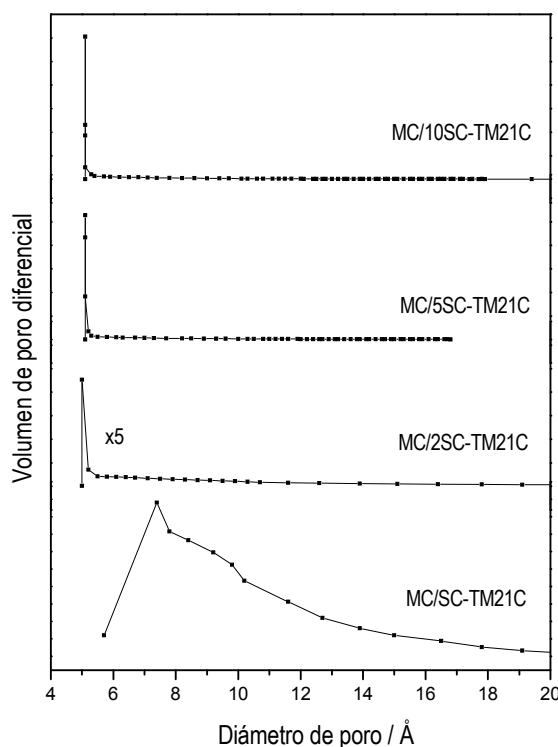


Figura V. 23. Distribución del tamaño de microporos según Horvath Kawazoe de las heteroestructuras preparadas con diferentes proporciones montmorillonita:sepiolita.

V.1.6. Efecto del tratamiento de secado por liofilización de las organo-heteroestructuras

En un estudio alternativo se han preparado las organo-heteroestructuras MC/SC-TM21 y MC/2SC-TM21, mediante un tratamiento de liofilización (§ II.2.3.b). El aspecto de estas organo-heteroestructuras una vez secas es diferente a las secadas en estufa, ya que éstas muestran un aspecto más consolidado en bloque y las liofilizadas muestran un aspecto pulverulento. Mediante MEB (**Fig. V.24**) se observa que en la organo-heteroestructura MC/SC-TM21L secada por liofilización (**Fig. V.24A**) la sílice formada recubre de manera uniforme las partículas de arcilla que aparecen unidas, como un material continuo, cementadas y compactadas, mientras que el caso de la secada en estufa MC/SC-TM21 (**Fig. V.24C**), las partículas de las arcillas están distribuidas uniformemente pero menos compactadas, apareciendo recubiertas de sílice. Las heteroestructuras obtenidas tras el tratamiento térmico son en ambos casos bastante parecidas y en las dos aparecen las partículas de ambas arcillas compactadas por efecto de la sílice generada en ellas.

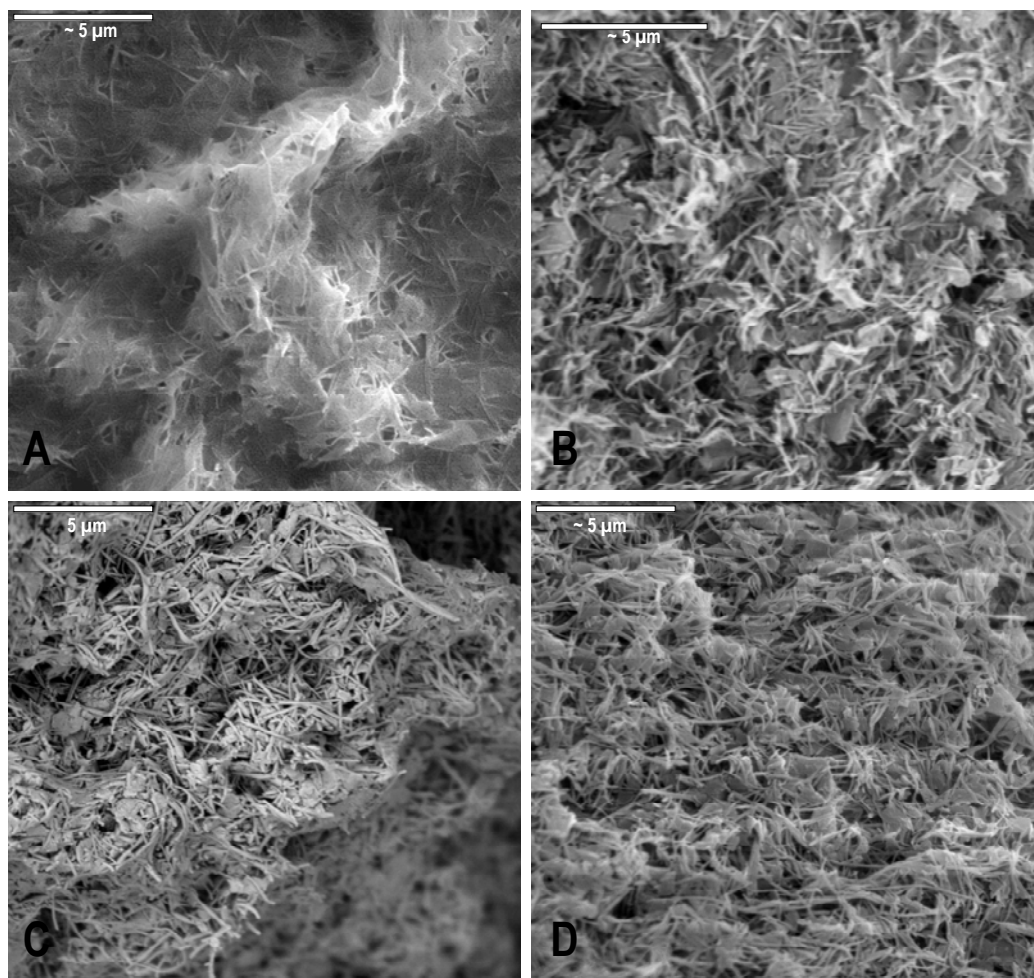


Figura V. 24. Imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras, secada por liofilización, MC/SC-TM21L (A) y secada en estufa a 60°C, MC/SC-TM21 (C); y las heteroestructuras finales de ambas MC/SC-TM21LC (B) y MC/SC-TM21C (D), respectivamente.

En el caso de los materiales preparados con una proporción montmorillonita:sepiolita 1:2 (**Fig. V.25**) se observa que hay mayor abundancia de fibras de sepiolita que se aglomeran y cementan mejor en las secadas por liofilización que en las secadas en estufa. Este aspecto se mantiene tras el proceso de calcinación a 500°C (5 h., flujo de aire) si bien en las muestras que habían sido secadas por liofilización, las fibras de sepiolita se aglomeran y ordenan alineadas.

Mediante MET se observa que en el caso de las heteroestructuras liofilizadas (**Fig. V.26A y B**), las fibras y las láminas quedan más compactadas y cementadas entre sí por la sílice, creándose agregados. Las fibras y láminas están más dispersadas y homogéneas recubiertas por una capa de sílice en las heteroestructuras obtenidas a partir de las organo-heteroestructuras secadas en estufa (**Fig. V.26C y D**).

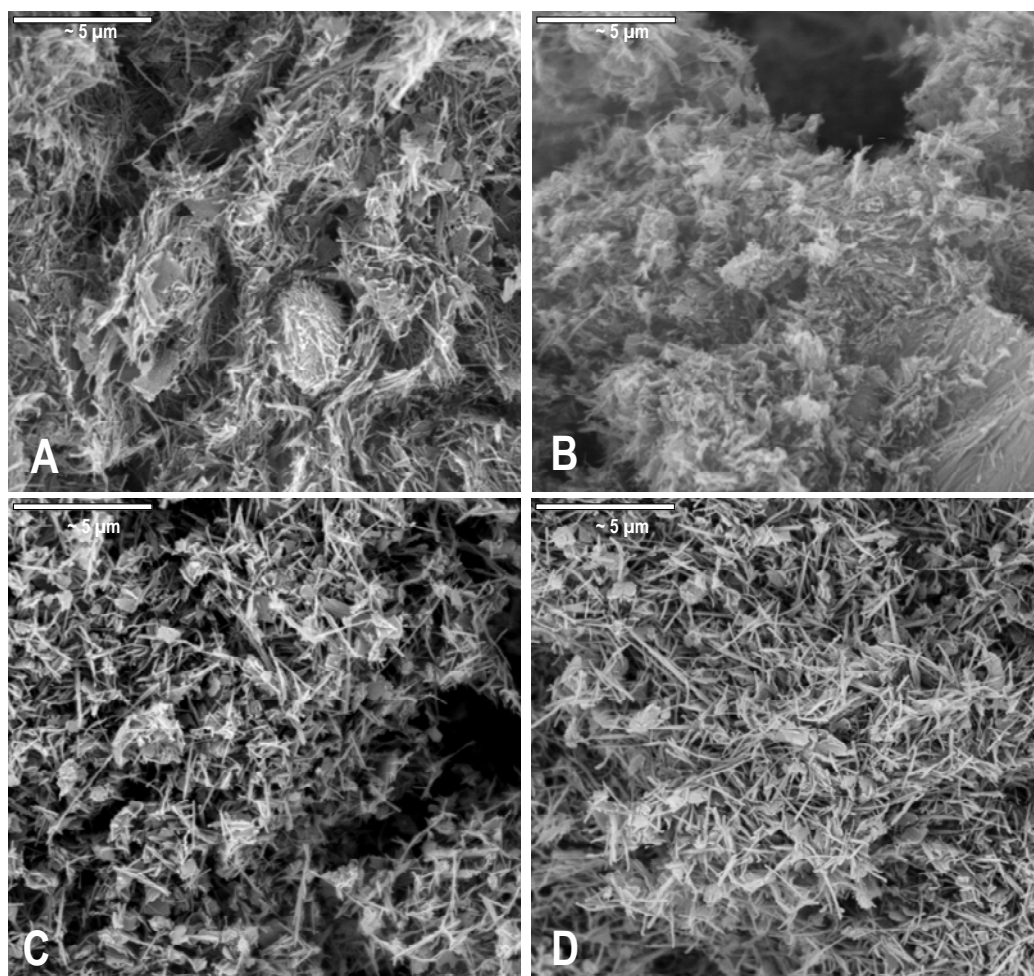


Figura V. 25. Imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras, secada por liofilización, MC/2SC-TM21L (A) y en estufa a 60°C, MC/2SC-TM21 (C); y las heteroestructuras finales de ambas, MC/2SC-TM21LC (B) y MC/2SC-TM21C (D), respectivamente.

Mediante difracción de Rayos X (**Fig. V.27**) se comprueba que en el caso de las organo-heteroestructuras MC/SC-TM21L y MC/2SC-TM21L secadas por liofilización aparece un pico a 2,27 y 2,23 nm, respectivamente, que se puede asociar a la reflexión (001) de la montmorillonita. Este espaciado apunta a que la organomontmorillonita no se ha deslaminado detectándose la presencia de especies intercaladas. Estos picos desaparecen tras el tratamiento térmico lo que apuntan a que la arcilla se deslaminan posteriormente, como ocurre con las organo-heteroestructuras secadas en estufa (**Fig. V.17** y **Fig. V.20**).

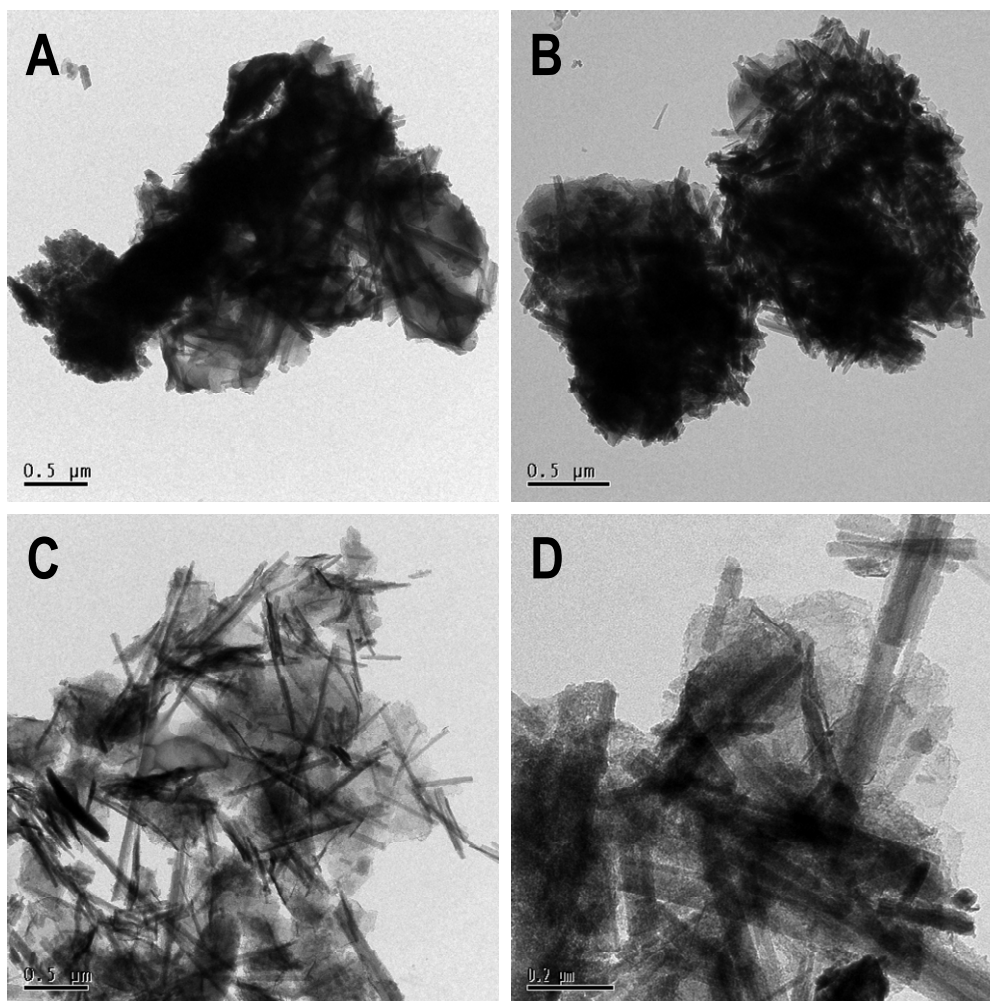


Figura V. 26. Imágenes de MET de las heteroestructuras preparadas a partir de las organo-heteroestructuras secadas por liofilización, MC/SC-TM21LC (A) y MC/2SC-TM21LC (B), y de las secadas en estufa a 60°C, MC/SC-TM21C (C) y MC/2SC-TM21C (D).

Comparando los espectros IR de las heteroestructuras con relación montmorillonita:sepiolita 1:1 previamente secada en estufa o liofilizada (**Fig. V.27**), se observa, que en la primera, la banda de vibración de tensión $\nu_{(\text{Si-O})}$ de mayor intensidad aparece a mayor número de ondas (1076 cm^{-1}), que en la liofilizada (1062 cm^{-1}). Esto podría atribuirse a que en la heteroestructura secada en estufa presenta mayor condensación de sílice ya que esta banda, correspondiente a la superposición de los picos de mayor intensidad de la sílice (1082 cm^{-1} , no mostrada), la montmorillonita (1050 cm^{-1}) y la sepiolita (1021 cm^{-1}). En este caso esta banda se encuentra desplazada hacia valores más cercanos al máximo correspondiente a la sílice (Moenke, 1974). Este fenómeno también es observable para el hombro presente a mayor número de ondas que en la heteroestructura previamente liofilizada. Comparando el caso de las heteroestructuras con relación montmorillonita:sepiolita 1:2, se puede observar que en la heteroestructura previamente secada en estufa se aprecian dos bandas a 1074 y 1044 cm^{-1} , mientras que en el caso de la

muestra previamente liofilizada aparecen a 1065 y 1037 cm^{-1} . Esto indica que existe mayor condensación de sílice en la heteroestructura previamente secada en estufa debido a la mayor intensidad en el pico que aparece a mayor número de ondas.

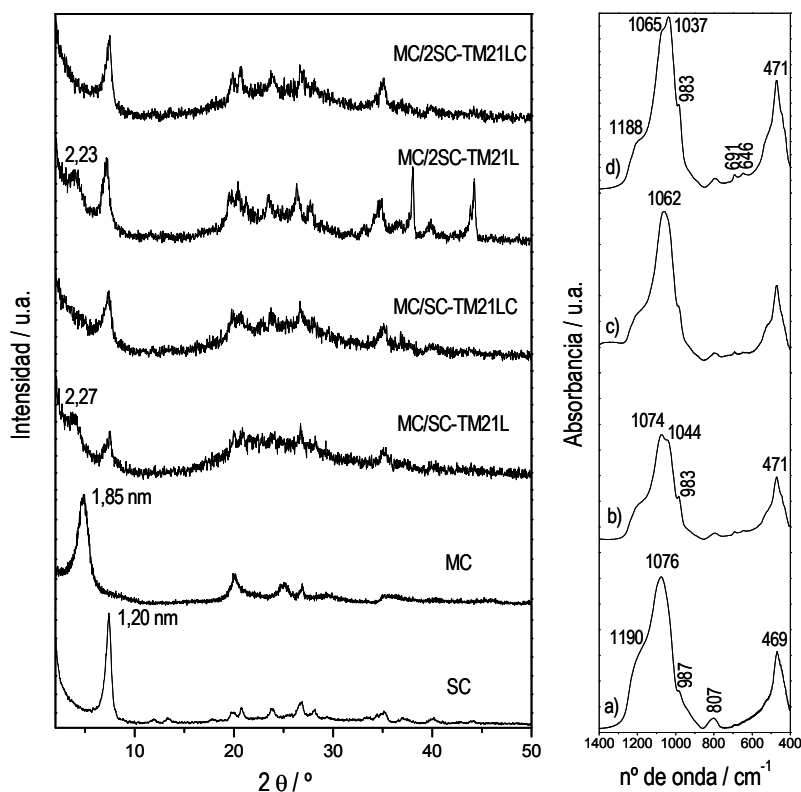


Figura V. 27. Difractogramas de RX de las organoarcillas de partida, las organo-heteroestructuras secadas por liofilización, MC/SC-TM21L y MC/2SC-TM21L, y sus respectivas heteroestructuras MC/SC-TM21LC y MC/2SC-TM21LC; y espectros IR (región de $1400\text{--}400\text{ cm}^{-1}$) de las heteroestructuras, secadas en estufa, MC/SC-TM21C (a) y MC/2SC-TM21C (b) y por liofilización, MC/SC-TM21LC (c) y MC/2SC-TM21LC (d).

Los valores de las superficies específicas determinadas para las heteroestructuras obtenidas a partir de las organo-heteroestructuras liofilizadas son menores que los de las organo-heteroestructuras secadas en estufa (**tabla V.8**). Este estudio es lógico teniendo en cuenta las imágenes de MEB y MET y puede estar relacionado con el hecho de que el proceso de liofilización hace que el material se compacte y condense en mayor extensión. De este estudio puede concluirse que el secado en estufa favorece la formación de heteroestructuras menos compactas y de mayor superficie específica mientras que el tratamiento de liofilización origina materiales más pulverulentos pero con mayor grado de aglomeración de las partículas ensambladas.

Tabla V. 8. Valores de superficie específica calculados por el método BET de las heteroestructuras preparadas a partir de organo-heteroestructuras secadas en estufa a 60°C y liofilizadas.

Muestra	S_{BET}
	(m ² /g)
MC/SC-TM21C	412
MC/SC-TM21LC	399
MC/2SC-TM21C	355
MC/2SC-TM21LC	274

V.1.7. Efecto de la naturaleza de la organoarcilla

Utilizando las condiciones de preparación de heteroestructura MC/SC-TM21C se ha investigado sobre posibles efectos en las características finales de las muestras obtenidas, en función de la naturaleza del tensioactivo utilizado para la modificación de las arcillas, sepiolita y montmorillonita. Para ello, se han utilizado organoarcillas modificadas con cationes, didodecildimetilamonio (DDDA⁺) y propilamonio (PA⁺) (§ II.2.2) y se han comparado las muestras resultantes con las heteroestructuras preparadas a partir de MC y SC. Así mismo y para comprobar si es posible la preparación de estas heteroestructuras utilizando organoarcillas comerciales, se ha empleado una organosepiolita comercial modificada con el tensioactivo Tetranyl® B-2MTH suministrada por la empresa TOLSA S.A. (§ II.1.1.b), que se ha denominado SB, y una organomontmorillonita modificada con el MT2EtOH comercializada por Southern Clay Products con el nombre de Cloisite® 30B (§ II.1.2.b), que aquí se ha denominado CB. El protocolo para la preparación de las heteroestructuras ha sido descrito en la parte experimental (§ V.2.2).

El tiempo de gelificación varía desde unos pocos segundos para los sistemas ya estudiados que combinan arcillas modificadas con CTA⁺ (MC/SC-TM21) así como para las modificados industrialmente (CB/SB-TM21), hasta valores de algunos minutos para las modificadas con DDDA⁺ (MD/SD-TM21) y PA⁺ (MP/SP-TM21), siendo el de mayor tiempo éste último sistema.

Como era de esperar, el contenido de carbono de las distintas organo-heteroestructuras (**Tabla V.9**) es mayor cuanto mayor es el número de átomos de carbono en los organocaciones usados para preparar las organoarcillas de partida. Sin embargo, en todas las heteroestructuras preparadas se elimina prácticamente toda la materia orgánica (< 1% C).

Tabla V. 9. Valores de análisis químico CHN y superficie específica calculadas por el método BET de las organo-heteroestructuras y de las respectivas heteroestructuras preparados a partir de organoarcillas modificadas con diferentes cationes alquilamonio.

Muestras	Catión	%C	%H	%N	S _{BET} (m ² /g)
MP/SP-TM21	PA ⁺	1,06	1,64	0,32	178
MP/SP-TM21C		0,17	1,13	0,00	132
MC/SC-TM21	CTA ⁺	11,12	2,75	0,72	76
MC/SC-TM21C		0,75	0,97	0,1	412
MD/SD-TM21	DDDA ⁺	12,92	3,07	0,72	84
MD/SD-TM21C		0,90	1,62	0,30	366
CB/SB-TM21	comercial	8,22	2,35	0,30	285
CB/SB-TM21C		0,57	1,06	0,12	516

A partir de las imágenes de MEB (**Fig. V.28**) se observa que las organo-heteroestructuras (fila superior) presentan todas, una dispersión homogénea de las arcillas, apreciándose, en general, con bastante nitidez la presencia de partículas de SiO₂ sobre las partículas de las mismas. Tras el tratamiento térmico se comprueba que la heteroestructura con mayor uniformidad es la generada cuando se utilizan las organoarcillas comerciales observándose la presencia de partículas de SiO₂. La heteroestructuras generada a partir de las organoarcillas modificadas con DDDA⁺ es menos uniforme en cuanto a la distribución de sílice. En el caso de la heteroestructura generada a partir de las organoarcillas modificadas con PA⁺, se observa que las arcillas están cementadas pero prácticamente no se pueden apreciar las partículas de sílice. Las imágenes de MET (**Fig. V.28**, columna derecha) permite comprobar que en este caso ambas arcillas están cementadas aunque no se distinguen partículas de sílice. Este comportamiento es bastante diferente al de las otras tres heteroestructuras ya que en estas últimas se observa perfectamente el recubrimiento de las fibras y de las láminas por nanopartículas apareciendo los materiales menos aglomerados.

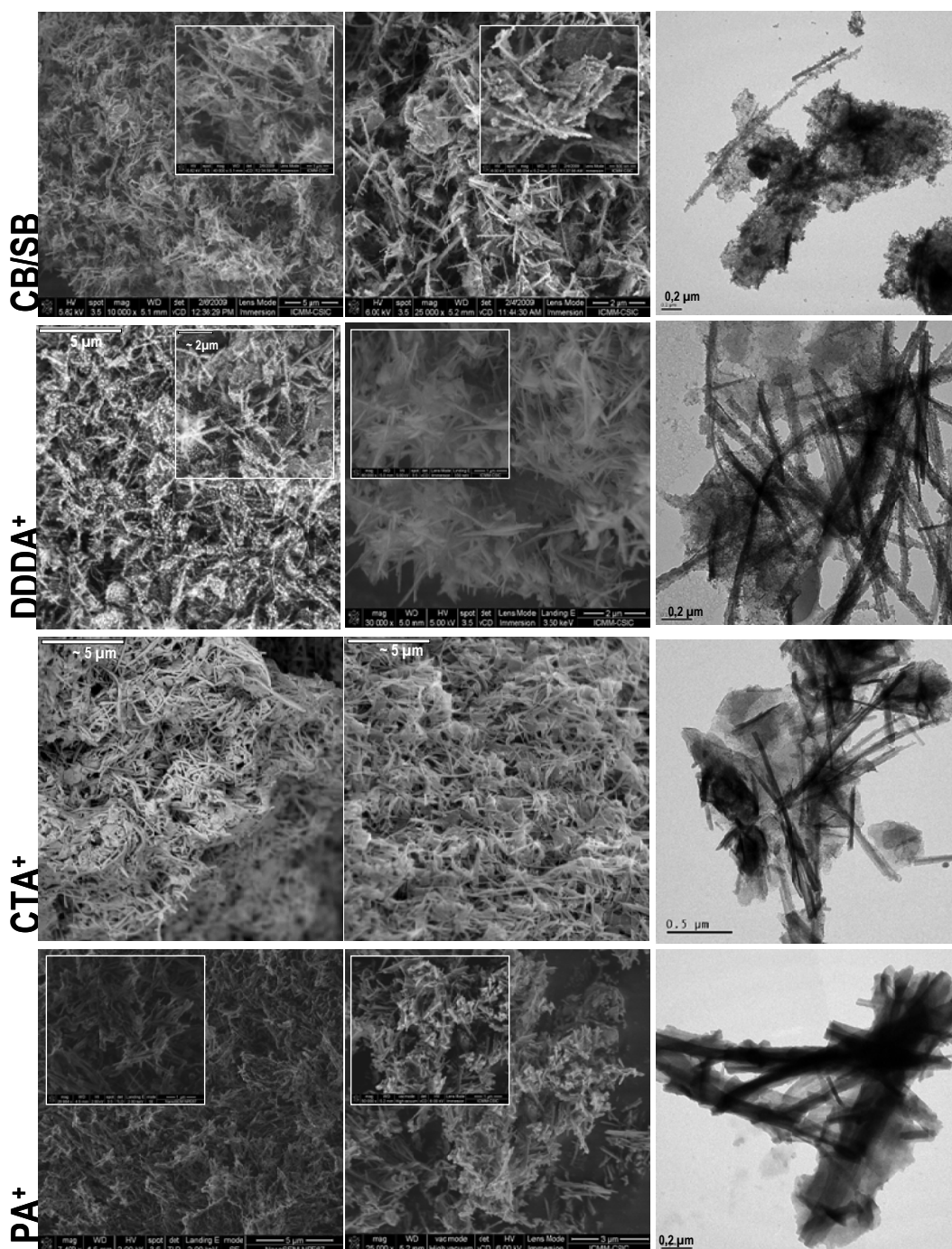


Figura V. 28. Imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras (columna izquierda) y las heteroestructuras (columna central) preparadas a partir de diferentes organoarcillas e imágenes de MET de las heteroestructuras (columna derecha).

Mediante DRX (Fig. V.29) se comprueba que aunque en algunas de las organo-heteroestructuras aparece con mayor o menor intensidad el pico (001) de la organomontmorillonita cuando se generan las heteroestructuras por tratamiento térmico no aparece en ningún caso picos asociados a las mismas o a la montmorillonita. Sin embargo, sigue apareciendo el pico característico de la sepiolita, indicativo de la permanencia de la estructura de

ésta, aunque con menor intensidad debido a un efecto de dilución. Este resultado apoya la existencia de un alto grado de deslaminación de la montmorillonita presente en la heteroestructuras probablemente por efecto del crecimiento de nanopartículas de SiO_2 entre las láminas. También se observa la presencia de la señal ancha entre 20 y 30° en 2θ , que como se ha señalado anteriormente indica la presencia de sílice amorfa. Fijándonos en la relación relativa entre el pico de la sepiolita y la señal ancha relacionada con la sílice amorfa podemos estimar el grado de la presencia de dicha sílice. Por ello, podemos establecer que las heteroestructuras que aparentemente parecen tener más sílice amorfa son MC/SC-TM21C y CB/SB-TM21C, seguido de la heteroestructura MP/SP-TM21C y por último, la muestra MD/SD-TM21C.

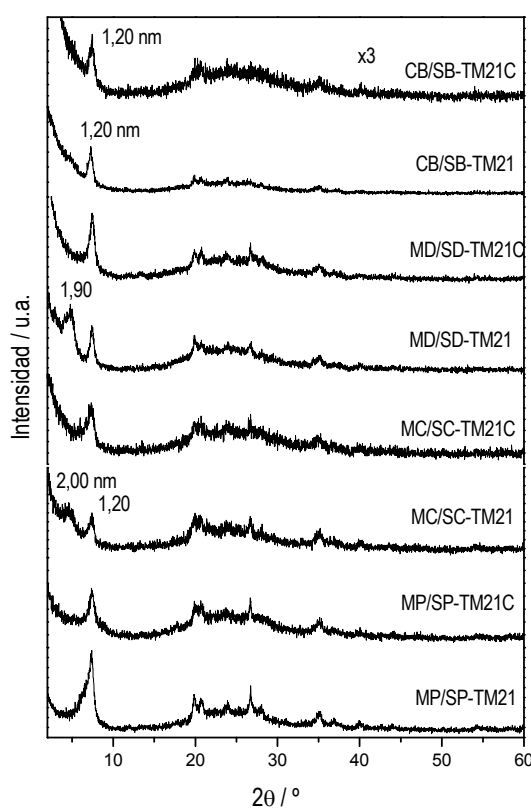


Figura V. 29. Difractogramas de RX de las organo-heteroestructuras y de sus respectivas heteroestructuras preparadas a partir de organoarcillas modificadas con diferentes cationes alquilamonio (P: PA^+ , C: CTA^+ , D: DDDA^+ , SB: organosepiolita comercial y CB: organomontmorillonita comercial).

La variación del área superficial en las distintas organo-heteroestructuras (**Tabla V.9**) muestra que los mayores valores corresponden a las muestras preparadas con organoarcillas modificadas con PA^+ y las comerciales. Esto puede deberse a la presencia de más sílice en la superficie externa de las arcillas o por el mayor grado de deslaminación de las partículas de filosilicato. Las heteroestructuras formadas tras el tratamiento térmico muestran, en general, valores de área superficial mayores debido a la eliminación de la parte orgánica desarrollándose

una estructura más abierta y accesible. Esto no ocurre así en la heteroestructuras generada a partir de las organoarcillas modificadas con PA^+ posiblemente por el cementado de la sílice formada en el exterior de las partículas de arcillas, como indican la imagen de MET (**Fig. V.28**).

El resultado más destacado de este estudio es la confirmación de la posibilidad de obtener este tipo de heteroestructuras a partir de organoarcillas comerciales siendo sus características texturales, composicionales y morfológicas muy similares a las obtenidas a partir de organoarcillas convencionales y típicas de laboratorio como las preparadas por cambio iónico con CTA^+ .

V.2. Heteroestructuras sílice/vermiculita-sepiolita

A la vista de los resultados obtenidos para la preparación de heteroestructuras sílice/montmorillonita-sepiolita se abordó la preparación de heteroestructuras en las que en lugar de montmorillonita se combina vermiculita con sepiolita usando el mismo método experimental. La vermiculita es un filosilicato emparentado con las esmectitas pero con mayor tamaño de partícula y carga interlaminar. En general, es más difícil de deslaminar la vermiculita que la montmorillonita pero Letaïef y col., han demostrado que usando la aproximación coloidal ya descrita (Letaïef y col., 2006) es posible generar heteroestructuras SiO_2 /vermiculita.

Para la preparación de estas nuevas heteroestructuras se han utilizado las organoarcillas vermiculita-CTA (VC) y sepiolita-CTA (SC) (§ II.2.2.a.1) y se ha aplicado el procedimiento de síntesis utilizado para las heteroestructuras montmorillonita/sepiolita ya descritas (§ II.2.3.b) empleando TMOS como precursor de la sílice. Se han preparado organo-heteroestructuras con proporciones vermiculita:sepiolita 1:1, denominada VC/SC-TM21, y 1:2, VC/2SC-TM21 en ambos casos con una relación SiO_2 :arcilla, 2:1. El análisis químico elemental CHN de las heteroestructuras (**Tabla V.10**) muestra un contenido en carbono muy pequeño confirmando la casi completa eliminación de materia orgánica durante el tratamiento térmico.

Tabla V. 10. Valores del análisis químico CHN y superficie específica de la vermiculita, sepiolita, sus organoarcillas derivadas obtenidas por tratamiento con CTAB; de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras preparadas por combinación de las organoarcillas y TMOS en proporciones 1:1 y 1:2, vermiculita:sepiolita y 2:1, sílice:arcilla.

Muestras	Relación	%C	%H	%N	mmoles tens. /100g comp.	S _{BET} (m ² /g)
	VERM:SEP					
Vermiculita de Benahavis		~ 0	2,03	0,02	--	23
VC		25,84	5,51	1,66	113	2
Sepiolita Pangel S9		~ 0	1,77	0,00	--	344
SC		7,04	2,51	0,32	30	88
VC/SC-TM21	1:1	6,48	2,24	0,45	--	42
VC/SC-TM21C		0,28	1,37	0,05	--	329
VC/2SC-TM21	1:2	7,83	2,5	0,59	--	39
VC/2SC-TM21C		0,66	1,42	0,14	--	312

En las imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras, VC/SC-TM21 y VC/2SC-TM21 y de las heteroestructuras VC/SC-TM21C y VC/2SC-TM21C (**Fig. V.30**) se observa la presencia de partículas laminares de vermiculita de gran tamaño (del orden de > 20 micras) dispersas junto a partículas de sepiolita sobre las que se acumulan partículas de sílice. Es claro que en estas heteroestructuras no se obtienen materiales tan homogéneos como las heteroestructuras sílice/montmorillonita-sepiolita. En el caso de los materiales preparados con las proporciones vermiculita:sepiolita 1:2 es claro el menor contenido en vermiculita debido a la mayor presencia de fibras de sepiolita en los mismos. A pesar de todo, tampoco se obtienen materiales homogéneos de ambas arcillas aunque las fibras de sepiolita parecen estar ancladas a los bordes de las láminas de vermiculita.

Las imágenes de MET de las heteroestructuras VC/SC-TM21C y VC/2SC-TM21C (**Fig. V.31**) muestran como las fibras de sepiolita se colocan sobre las partículas laminares de vermiculita y como ya se ha mencionado anteriormente en los bordes de las partículas planas de ésta. Ambas arcillas, pero especialmente la sepiolita, están recubiertas por partículas de sílice de ~ 10 nm de diámetro. En el caso de la heteroestructura con mayor cantidad de sepiolita presente se observa una mayor cantidad de nanopartículas de sílice recubriendo las fibras de sepiolita.

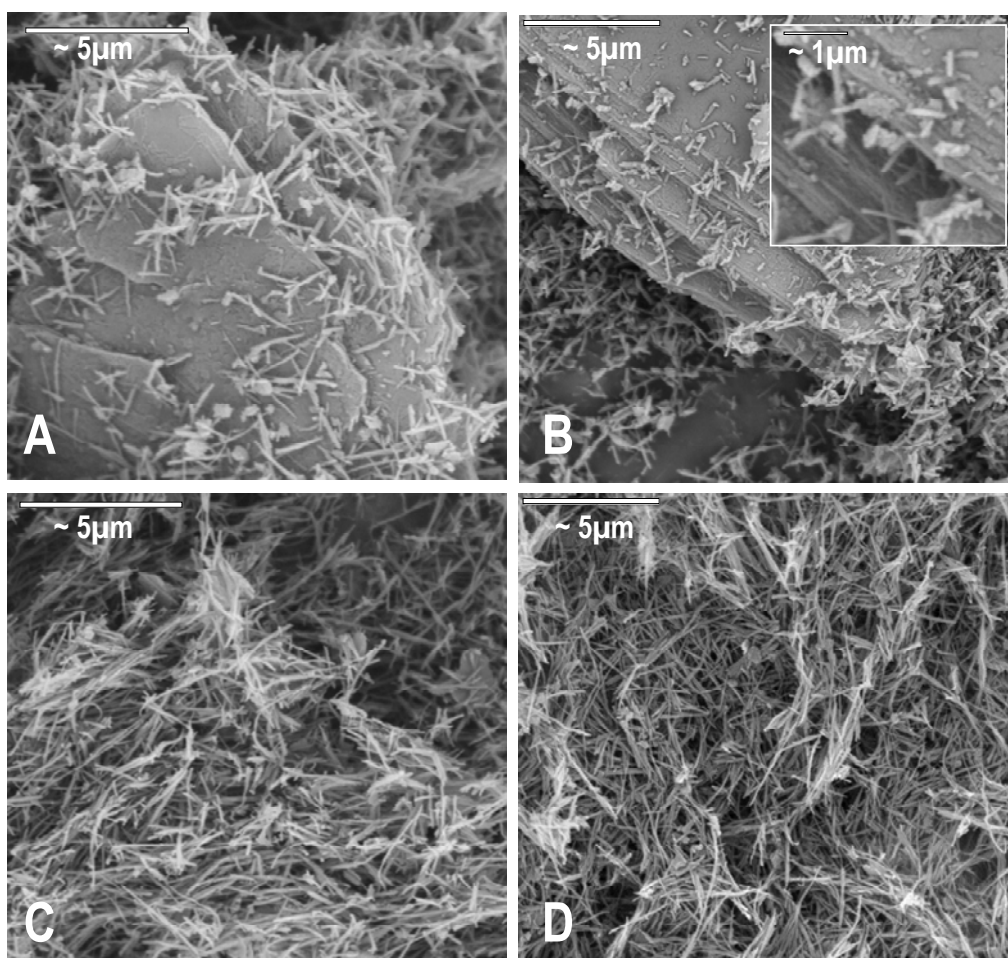


Figura V. 30. Imágenes MEB de las organo-heteroestructuras y de las heteroestructuras y preparadas a partir de las organoarcillas VC y SC con TMOS en las proporciones vermiculita:sepiolita 1:1, VC/SC-TM21 (A) y VC/SC-TM21C (B), y 1:2, VC/2SC-TM21 (C) y VC/2SC-TM21C (D), respectivamente y con relación sílice:arcilla 2:1, y calcinadas a 500°C durante 5 horas con flujo de aire.

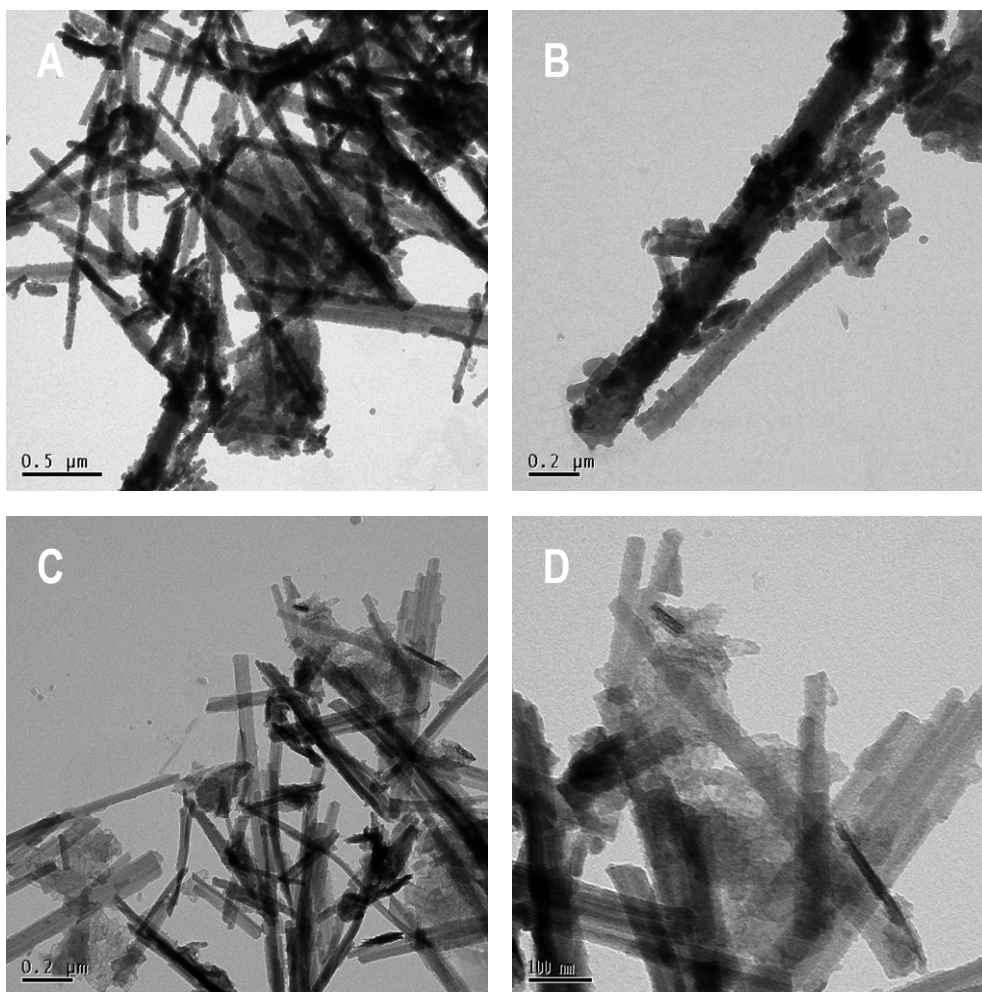


Figura V. 31. Imágenes de MET de las heteroestructuras VC/SC-TM21C (A y B) y VC/2SC-TM21C (C y D) preparadas a partir de las organoarcillas VC y SC con TMOS en las proporciones vermiculita:sepiolita 1:1 y 1:2, respectivamente y con relación sílice:arcillas 2:1, y calcinadas a 500°C durante 5 horas con flujo de aire.

Los difractogramas de RX (**Fig. V.32**) de la vermiculita de partida y de la organovermiculita VC, permite comprobar que la intercalación del catión alquilamonio CTA^+ ha sido satisfactoria siendo visibles la reflexión correspondientes a las reflexiones (001) a 3,09 nm, y además otros órdenes racionales, 2º a 1,61 nm, 3º a 1,12 nm, 4º a 0,84 nm, 9º a 0,34 nm, 10º a 0,31 nm y 11º a 0,28 nm. Cuando se realiza la combinación de las organoarcillas SC y VC con TMOS para generar las organo-heteroestructuras con proporciones 1:1 y 1:2, VC/SC-TM21 y VC/2SC-TM21, respectivamente, se siguen observando reflexiones asociadas a la vermiculita con dos grados diferentes de deslaminación, a 3,94 y 2,89 nm con sus respectivas reflexiones de 2º orden, en el caso de la organo-heteroestructuras VC/SC-TM21; y a 3,74 y 2,69 nm con sus respectivas reflexiones de 2º orden en la heteroestructuras VC/2SC-TM21. Esto puede ser debido a que se ha intercalado sílice entre las cadenas del organocatión o incluso que una parte del CTA^+ puede haber sido desplazado. La señal en la zona entre 20º y 30º en 2θ confirma la presencia de sílice

amorfa. Cuando las organo-heteroestructuras son calcinadas para generar las heteroestructuras VC/SC-TM21C y VC/2SC-TM21C, se aprecia una clara disminución de intensidad de los picos asociados a la vermiculita aunque sigue siendo visible la reflexión (001) hacia 1,43 nm, como en la vermiculita de partida, indicando que en estas heteroestructuras la deslaminación ha sido parcial. Es importante señalar que la intensidad relativa del pico (110) de la sepiolita y el (001) de la vermiculita es unas dos veces mayor para la heteroestructura VC/2SC-TM21C que para la VC/SC-TM21C lo que indica que el grado de deslaminación de la vermiculita es bastante similar en ambas heteroestructuras.

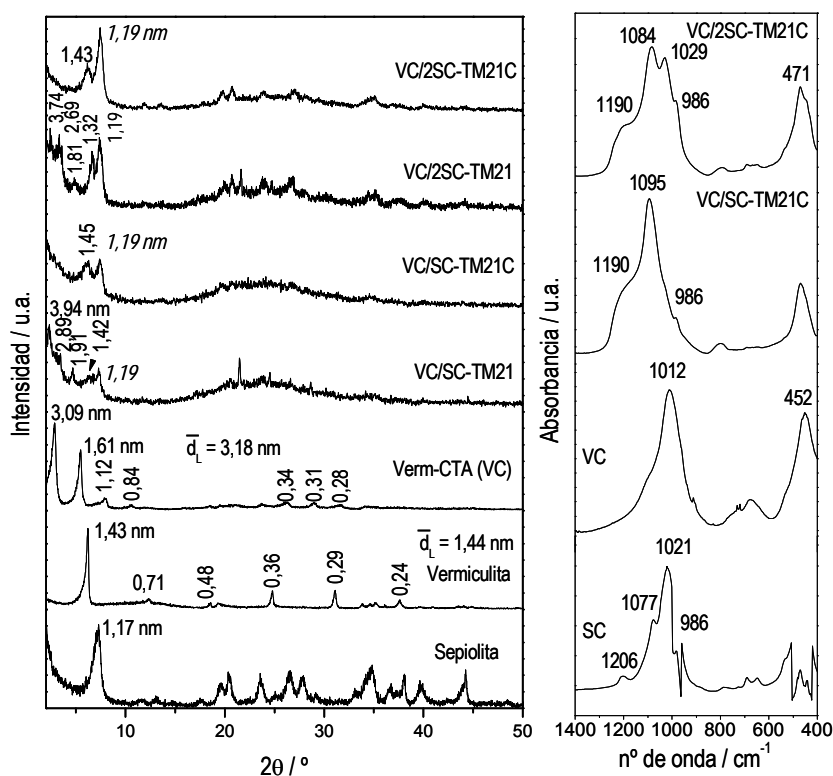


Figura V. 32. Difractogramas de RX de la sepiolita y vermiculita de partida, de la vermiculita intercambiada con cationes CTA^+ (VC), de las organo-heteroestructuras VC/SC-TM21 y VC/2SC-TM21; y de las heteroestructuras VC/SC-TM21C y VC/2SC-TM21C obtenidas tras calcinar estas últimas a 500°C , 5 h., flujo de aire; y espectros de IR de la sepiolita y la vermiculita intercaladas con CTA^+ (SC y VC, respectivamente) y las heteroestructuras verm/sep/ SiO_2 finales VC/SC-TM21C y VC/2SC-TM21C.

De los espectros IR de las heteroestructuras generadas tras la calcinación (**Fig. V.32**) se saca la conclusión de que en este caso se aprecia una mayor presencia de sílice en el caso de la heteroestructura con relación vermiculita:sepiolita 1:1. En esta heteroestructura aparece una sola banda de mayor intensidad a 1095 cm^{-1} junto con el hombro a 1190 cm^{-1} . La banda a 986 cm^{-1} asociada a la sepiolita se observa con una menor intensidad que en el caso de la heteroestructura con relación 1:2 vermiculita:sepiolita. En ésta heteroestructura se observan dos

bandas a 1084 cm^{-1} y 1029 cm^{-1} junto con el hombro a 1190 cm^{-1} , lo que indica la menor presencia de sílice (Moenke, 1974) y el mayor contenido en sepiolita.

En estas organo-heteroestructuras sílice/vermiculita-sepiolita la superficie específica (**Tabla V.10**) es bastante menor que en el caso de las heteroestructuras finales posiblemente porque en los materiales no calcinados el tensioactivo taponar sitios accesibles al nitrógeno empleado en la medida.

V.3. Preparación de heteroestructuras montmorillonita-sepiolita buscando la imitación del “cuero de montaña”

Como ya se ha señalado al comienzo de este capítulo, en la naturaleza existe un material denominado “cuero de montaña” formado mayoritariamente por un mineral fibroso aglomerado de manera que las fibras se agregan de un modo bastante ordenado. En la **figura V.33** se muestra el difractograma de RX y el espectro IR de una muestra de “cuero de montaña” localizado en depósitos de la zona Vallecas-Vicálvaro (Madrid). Al observar el difractograma de RX destaca su parecido con el de heteroestructuras sílice/montmorillonita-sepiolita, como por ejemplo, la muestra MC/2SC-TM21C (**Fig. V.8**) o la MC/2SC-TM11C (**Fig. V.33**). En el espectro IR, también presenta bandas con la forma y las frecuencias similares a las de la sepiolita o a las de la heteroestructura MC/2SC-TM11C (**Fig. V.33**).

El “cuero de montaña” presenta una superficie específica de aproximadamente $89\text{ m}^2/\text{g}$ y un elevado contenido en carbono ($\sim 3\%$ C, determinado mediante análisis químico CHN) indicando la presencia de materia orgánica presente en el entorno en que se ha formado, ya que no aparecen ni picos de carbonatos en los diagramas de DRX ni bandas de este ión en el espectro IR. La visualización mediante microscopía MEB (**Fig. V.34**) indica que está formado mayoritariamente por un material fibroso y partículas en forma de agregados redondeados, que algunos autores han identificado en algunos cueros de montaña como óxidos acomplejados con calcio y posiblemente silicio, o un componente silícico (Esquivel y col., 2005). La visualización mediante MET muestra que las fibras están dispersas y asociadas a partículas de tamaño variable que son agregados de partículas más pequeñas.

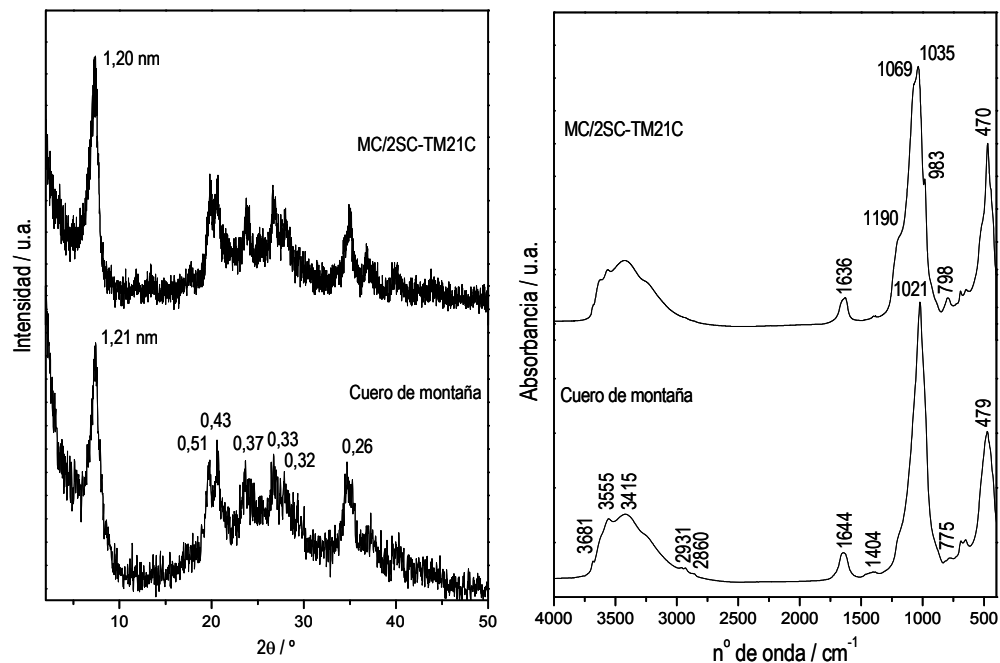


Figura V. 33. Difractogramas de RX y espectros IR del “cuero de montaña” localizado en depósitos de la zona Vallecas-Vicálvaro (Madrid) y de la heteroestructura MC/2SC-TM11C.

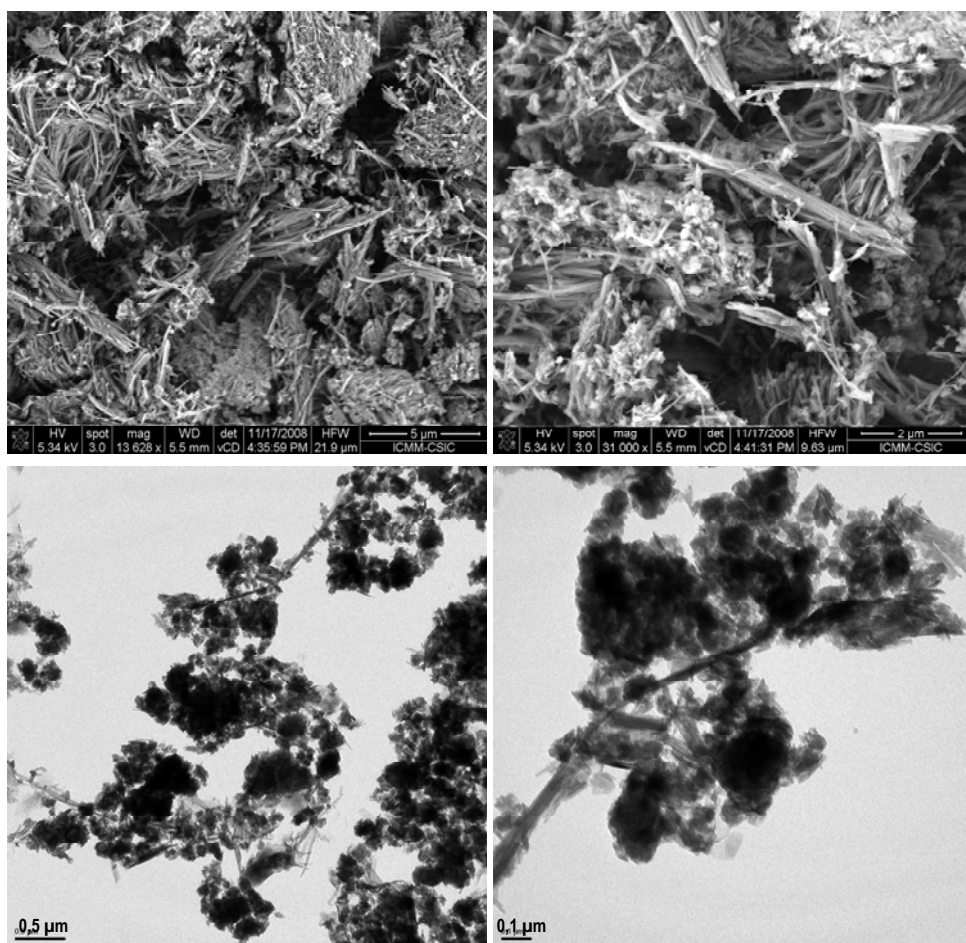


Figura V. 34. Imágenes de MEB y MET del “cuero de montaña” localizado en depósitos de la zona Vallecas-Vicálvaro (Madrid).

El estudio de las muestras naturales apunta a que en el cuero de montaña, el contenido en arcilla fibrosa, sepiolita o palygorskita es mayoritario, y existe una gran cantidad de otro material, seguramente amorfo, que agrega las fibras. Con estos datos se ha proyectado la preparación de heteroestructuras sílice/montmorillonita-sepiolita por el método desarrollado en este trabajo con una relación filosilicato:sepiolita de 1:5 y 1:10 con el objetivo de lograr formar “cueros de montaña” sintéticos. Primeramente se ha comparado el “cuero de montaña” natural con las heteroestructuras preparadas con relación sílice:sepiolita 2:1 y seguidamente se han comparado las generadas con mayor contenido en sílice empleando las organoarcillas modificadas con catión CTA⁺, (MC y SC), así como las muestras comerciales (CB y SB).

En la **tabla V.11** se recogen valores del análisis químico CHN de diferentes heteroestructuras obtenidas en este estudio comprobándose que el tratamiento térmico provoca en todos los casos la consolidación de la estructura y deja sólo un pequeño residuo de materia orgánica menor al 1% en carbono. Como se puede apreciar, comparando heteroestructuras basadas en las mismas arcillas, al aumentar la cantidad de organosepiolita en la heteroestructura aumenta el contenido en carbono presente en ella, debido a la aportación del tensioactivo que modificada la sepiolita.

Tabla V. 11. Valores de análisis químico CHN y de las superficie específica BET de las organo-heteroestructuras y sus heteroestructuras sintetizadas a fin de obtener “cuero de montaña” sintético.

Material	Proporción	%C	%N	%H	S _{BET} (m ² /g)
	filos:sep				
MC/5SC-TM21	1:5	5,96	1,99	0,30	210
MC/5SC-TM21C		0,70	1,02	0,14	357
MC/10SC-TM21	1:10	6,89	2,07	0,27	267
MC/10SC-TM21C		0,65	1,06	0,17	372
CB/5SB-TM21	1:5	7,58	2,13	0,24	248
CB/5SB-TM21C		0,53	1,30	0,05	438
CB/10SB-TM21	1:10	7,78	2,17	0,23	207
CB/10SB-TM21C		0,53	0,97	0,15	361

En la **figura V.35** se muestran las imágenes de MEB de las heteroestructuras que tratan de simular al “cuero de montaña” natural, así como las imágenes de éste. Se aprecia que en todos los materiales sintéticos existe una distribución de las fibras de sepiolita y del recubrimiento de sílice más homogéneo que en el caso del “cuero de montaña” natural. Las imágenes de MET de los materiales sintéticos preparados a partir de las organoarcillas MC y SC (**Fig. V.36A y E**) muestran fibras de sepiolita con agregados de sílice bastante parecidos al cuero de montaña natural (**Fig. V.36C y D**), en contraste con las preparadas a partir de organoarcillas comerciales (**Fig. V.36B y F**). En estas últimas las fibras de sepiolita están recubiertas más homogéneamente de nanopartículas de SiO_2 más pequeñas. En cualquier caso estos materiales sintéticos son pulverulentos y no presentan las propiedades plásticas que ofrece la muestra natural del “cuero de montaña”.

Puesto que aparentemente el “cuero de montaña” natural presenta un contenido de partículas amorfas bastante elevado se ensayó la preparación de heteroestructuras con relación 1:10 filosilicato:sepiolita con mayor cantidad de sílice utilizando en este caso una relación sílice:arcilla 9:1. Mediante MEB (**Fig. V.37A, B, E y F**) se observa que las heteroestructuras formadas tienen fibras más recubiertas por nanopartículas de sílice y que sobre todo en los materiales tratados térmicamente se asemejan bastante sus imágenes MEB a las del cuero de montaña (**Fig. V.37 C y D**), si bien las partículas de sílice parecen más pequeñas (< 10 nm frente a unos 30 nm, en el “cuero de montaña”). Las imágenes MET (**Fig. V.38**) muestran que existe un recubrimiento de las fibras de sepiolita por nanopartículas de sílice (con tamaño < 10 nm), siendo en el caso de la heteroestructura obtenida a partir de MC y SC (imagen A) un recubrimiento uniforme, incluso de varias capas, sin existencia de agregados entre nanopartículas mientras que en el caso de la heteroestructura preparada a partir de CB y SB se obtiene un menor recubrimiento uniforme dándose la existencia de agregados de nanopartículas. Con las imágenes de estos “cueros de montaña” sintéticos se confirma lo observado por MEB, esto es que las partículas de SiO_2 son más pequeñas en este material que en el “cuero de montaña” natural.

Existen muchos tipos de “cueros de montaña” naturales que dependiendo de la zona donde se generen tienen morfologías y composiciones distintas. Como por ejemplo, el “cuero de montaña” natural procedente de la veta Sulema del distrito minero de Llanitos en el suroeste de Chihuahua, México (**Fig. V.39**) (Esquivel y col., 2005) tiene mayor semejanza a las heteroestructuras MC/5SC-TM21C y MC/10SC-TM21C (**Fig. V.36**) donde se puede apreciar las zonas laminares y fibrosas.

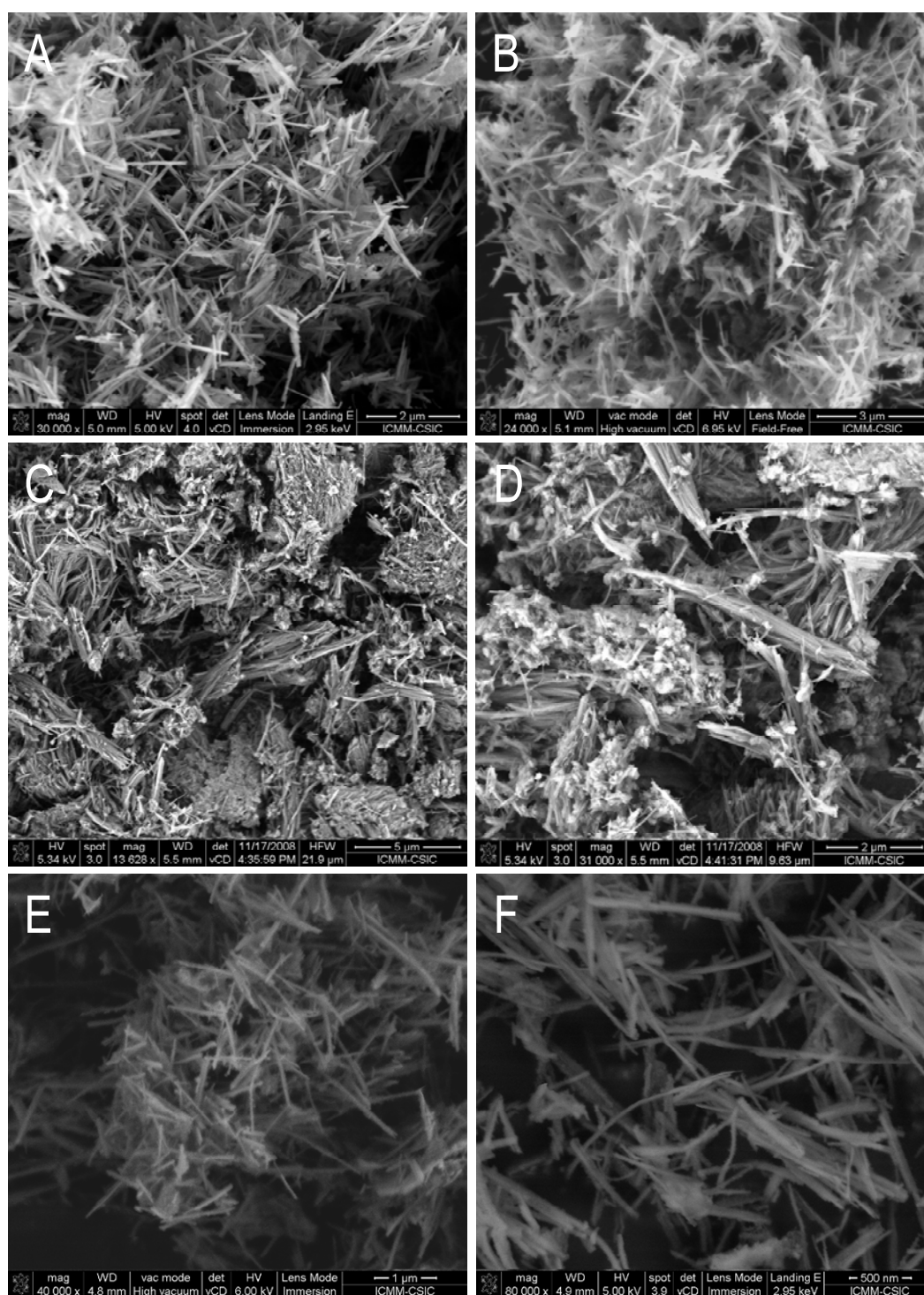


Figura V. 35. Imágenes de MEB de las heteroestructuras que tratan de simular al “cuero de montaña” natural, preparadas a partir de las organoarcillas modificadas con CTA⁺, A) MC/5SC-TM21C y B) MC/10SC-TM21C; de las preparadas con las organoarcillas comerciales, E) CB/5SB-TM21C y F) CB/10SB-TM21C; y del “cuero de montaña” natural localizado en la zona de Vallecas-Vicálvaro, Madrid.

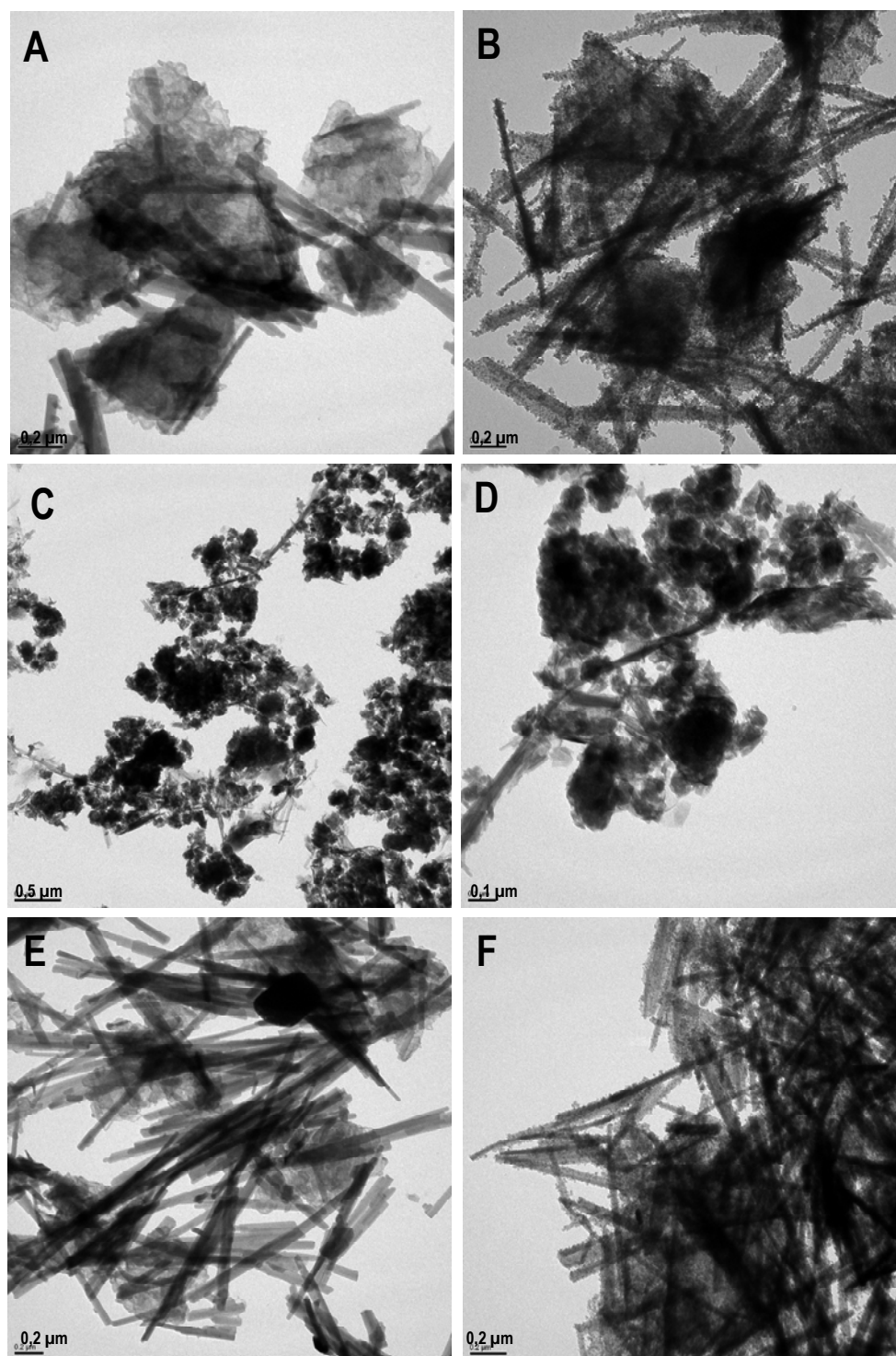


Figura V. 36. Imágenes de MET de las diferentes heteroestructuras, A) MC/5SC-TM21C, B) CB/5SB-TM21C, C) y D) "cuero de montaña" natural de la zona de Vallecas-Vicálvaro, Madrid, E) MC/10SC-TM21C y F) CB/10SB-TM21C.

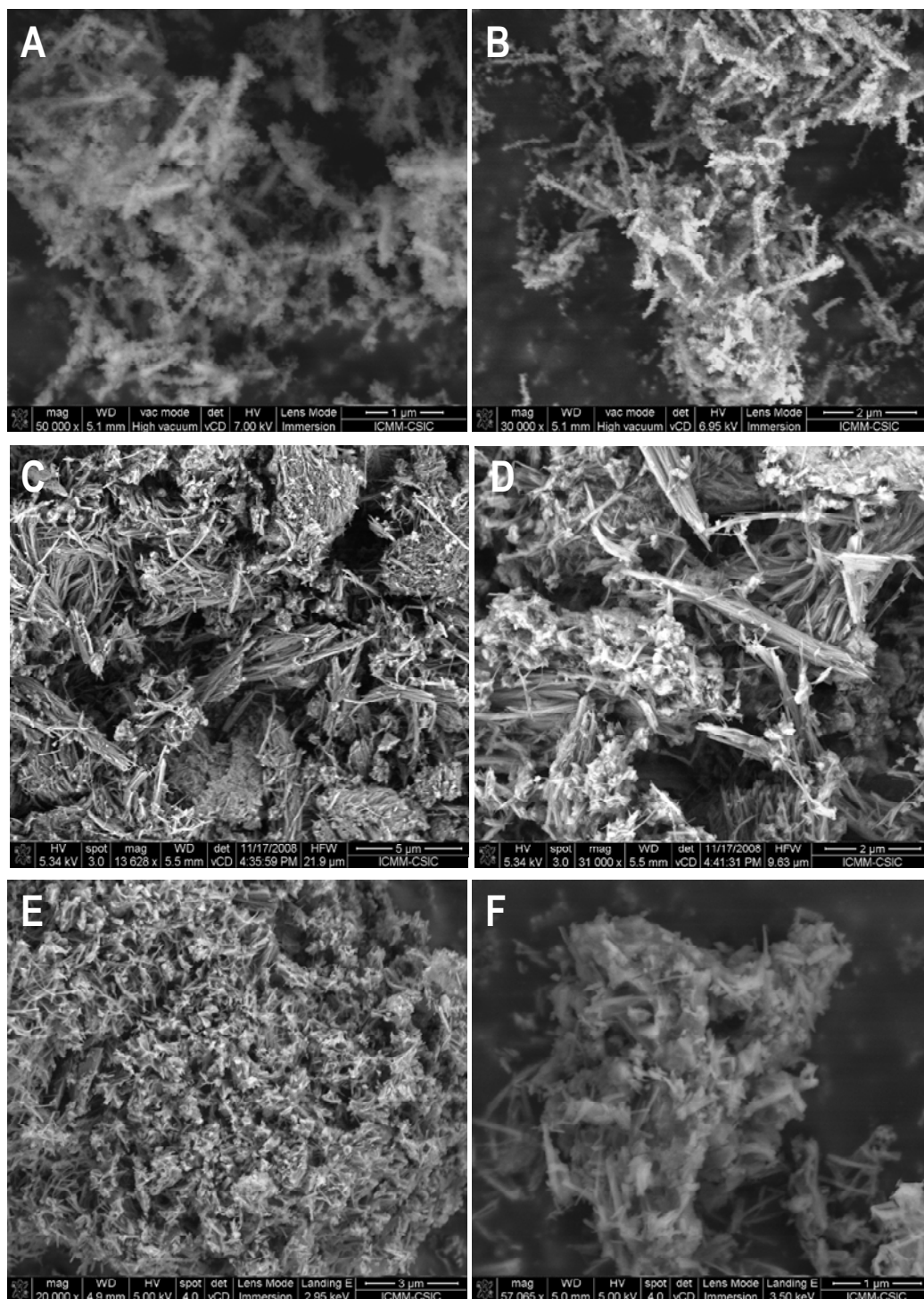


Figura V. 37. Imágenes de MEB de las organo-heteroestructuras y las heteroestructuras que tratan de formar un cuero de montaña sintético, A) MC/10SC-TM91, B) MC/10SC-TM91C, E) CB/10SB-TM91 y F) CB/10SB-TM91C; C) y D) "cuero de montaña" natural localizado en Vallecas-Vicálvaro, Madrid.

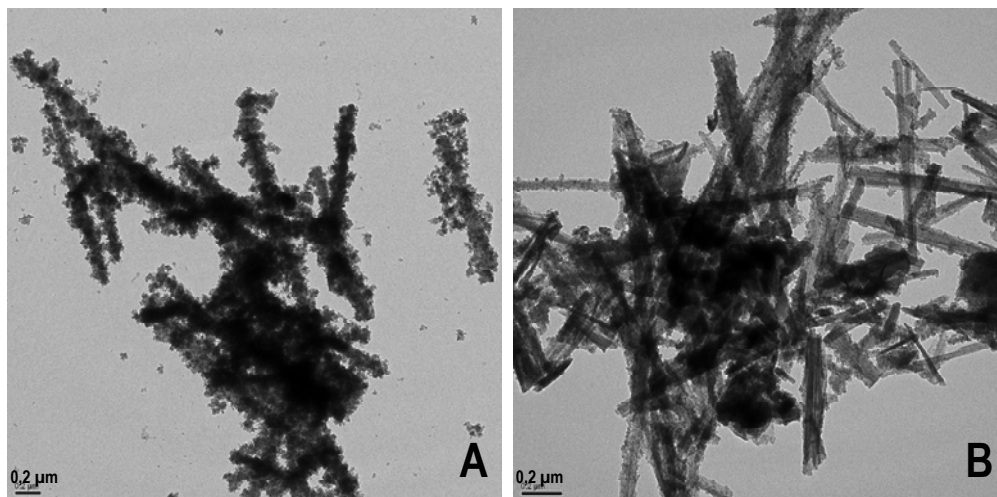


Figura V. 38. Imágenes de MEB de las diferentes heteroestructuras que tratan de formar cuero de montaña sintético, A) MC/10SC-TM91C y B) CB/10SB-TM91C.

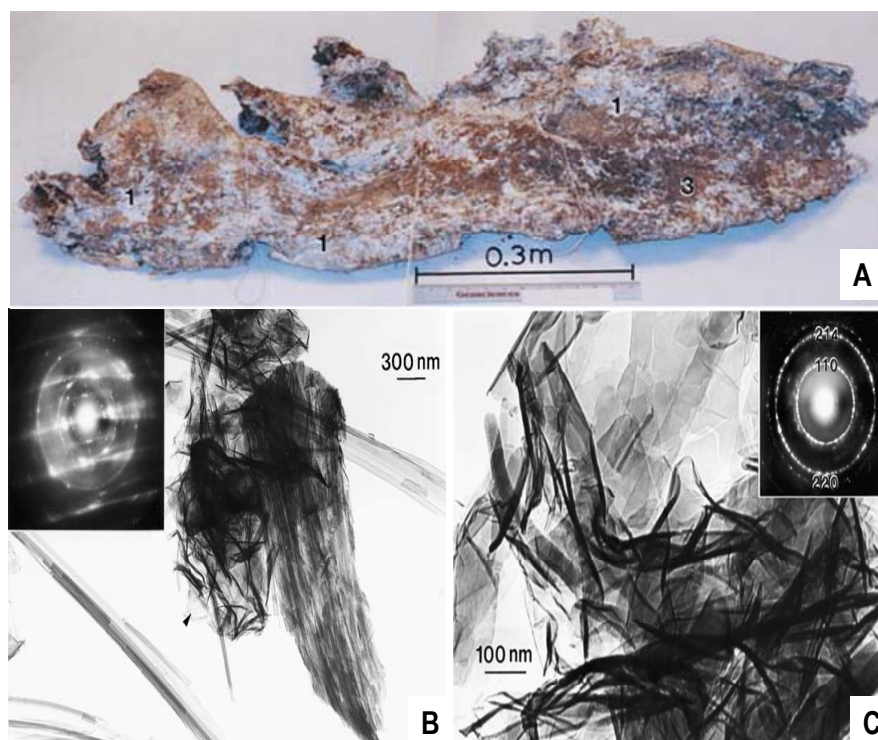


Figura V. 39. "Cuero de montaña" natural procedente de la veta Sulema del distrito minero de Llanitos en el suroeste de Chihuahua, México. A) imagen macroscópica y B) y C) imágenes MET (Esquivel y col., 2005).

CAPÍTULO VI.
HETEROESTRUCTURAS
HDL/SEPIOLITA

VI. HETEROESTRUCTURAS HDL/SEPIOLITA

En un capítulo precedente (§ IV) se ha mostrado la posibilidad de formar heteroestructuras en las que un sólido cristalino silícico, como es la zeolita se ensambla a fibras de sepiolita de un modo homogéneo vía interacción de los grupos OH presentes en la superficie de ambos. La aproximación adoptada para la síntesis de este tipo de heteroestructuras implica la formación del sólido cristalino en presencia de una suspensión acuosa de sepiolita lo que lleva a pensar que una metodología análoga puede ser empleada para obtener nuevas heteroestructuras en las que un sólido cristalino se ensambla a las fibras de sepiolita. En este sentido un ejemplo consiste en la preparación de nuevas heteroestructuras en las que el sólido ensamblado es un hidróxido doble laminar (HDL), lo que constituye un paso más en la búsqueda de nuevas heteroestructuras derivadas de sepiolita. La formación de un HDL soportado sobre otro sólido inorgánico presenta además un doble interés. Por un lado la asociación con el sólido puede facilitar el proceso de recuperación del HDL sintetizado en forma de pequeñas partículas que quedan como un coloide de difícil separación, como ocurría con la zeolita nZSM-5, y por otro lado, la preparación de un HDL sobre un soporte puede permitir obtener materiales de mayor superficie específica, lo que puede tener ventajas en muchas de las aplicaciones para las que se preparan. A este respecto, se ha descrito recientemente la síntesis de HDL de magnesio y aluminio (HDL-MgAl) soportados sobre nanofibras de carbono, que han sido utilizados como catalizadores en la síntesis de metil-isobutil cetona (MIBK) (Winter y col., 2005). También se han descrito heteroestructuras de HDL de magnesio y aluminio con zeolita Y (Han y col., 2008), así como con zeolita ZSM-5 (Lee y col., 2008).

En este capítulo se ha abordado la preparación de nuevas heteroestructuras HDL/sepiolita utilizando aproximaciones en las que el HDL es formado y crecido sobre fibras de sepiolita (Fig. VI.1). Para lograr estas heteroestructuras se han ensayado varias aproximaciones que intentan formar el HDL en presencia de una suspensión acuosa de sepiolita, bien por reconstrucción del HDL, por ejemplo, de magnesio-aluminio, o la formación *in situ* del HDL mediante co-precipitación. Además de heteroestructuras basadas en un HDL de MgAl se ha buscado generalizar el método explorando la formación de otras heteroestructuras HDL/sepiolita como es el caso del HDL de zinc-aluminio, viendo además la posibilidad de emplearlas para formar nuevas heteroestructuras de óxidos mixtos/sepiolita usando el HDL como precursor de los óxidos mixtos laminares (ODL). La formación de estas nuevas heteroestructuras basadas en HDL

soportados sobre sepiolita se plantea por tanto, como un avance en el desarrollo de nuevos materiales composites micro- y nano-estructurados con propiedades de interés en procesos de adsorción, intercambio iónico, reserva básica frente a ácidos, propiedades reológicas, etc.

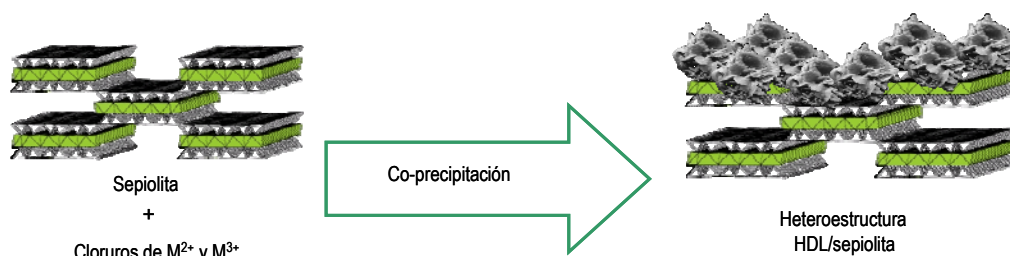


Figura VI. 1. Esquema general de preparación de las heteroestructuras zeolita/sepiolita.

VI.1. PREPARACIÓN DE HETEROESTRUCTURAS HDL/SEPIOLITA A PARTIR DE LA RECONSTRUCCIÓN DE UN HDL EN PRESENCIA DE SEPIOLITA

En una primera aproximación se ha abordado la síntesis de heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita mediante un proceso de reconstrucción del HDL en presencia de sepiolita. Para ello, se ha sintetizado primeramente un HDL de magnesio y aluminio de fórmula general $[Mg_2Al(OH)_6]Cl \cdot xH_2O$. Dicha síntesis se ha llevado a cabo como se indica en la parte experimental (§ II.2.3.4.1) mediante el método de co-precipitación a partir de una disolución acuosa que contiene los cloruros de Mg y Al en la relación estequiométrica necesaria operando a un pH de $9,0 \pm 0,1$ mediante adición controlada de NaOH 1M. Después de la adición completa de la disolución de cloruros, la suspensión se mantiene bajo agitación durante 4 horas para asegurar el adecuado crecimiento y envejecimiento de los cristales de HDL formados. El sólido se recupera mediante centrifugación, se lava varias veces con agua bidestilada, y se seca en estufa obteniéndose el HDL correspondiente. El HDL obtenido se somete a un tratamiento térmico a $380^\circ C$ durante 3 horas en aire dinámico para generar los correspondientes óxidos mixtos de Mg y Al (ODL-MgAl) (Mackenzie y col., 1993; Valcheva-Traykova y col., 1993).

En la figura VI.2 se muestra el difractograma de RX del HDL de partida y del ODL formado a partir de éste. Se comprueba que el tratamiento térmico del HDL-MgAl original da lugar a marcadas diferencias en el difractograma de RX del ODL-MgAl debido a que sólo aparecen los tres picos asociados a la presencia de MgO (periclase). El cambio de las posiciones reportadas

en JCPDS® ha sido atribuidas a la formación de una espinela no-estequiométrica que contiene iones Al^{3+} (Tichit y col., 1998).

Previamente se comprueba que es posible la reconstrucción del ODL-MgAl utilizando agua bidestilada como medio para regenerar un HDL por rehidratación en el que iones OH^- del agua se incorporan como aniones compensadores de carga. Las características de este HDL regenerado se comprobarán comparándolo con el HDL-MgAl preparado por co-precipitación.

La caracterización mediante DRX es fundamental para establecer la formación de un hidróxido doble laminar. En el caso del HDL del Mg^{2+} y Al^{3+} de fórmula química $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ debe aparecer un pico de difracción a aproximadamente 0,77 nm, asociado a la reflexión (003), valor característico asociado a la distancia interlaminar del HDL. En la figura VI.2 se confirma que la rehidratación del ODL-MgAl da lugar a la formación de nuevo de un $\text{HDL}_R\text{-MgAl}$ que muestra un perfil de difracción bastante similar al del HDL-MgAl original. Así, aparecen el pico de difracción a 0,75 nm (003), y los picos a 0,38, 0,26 y 0,15 (doble), característicos de las reflexiones (006), (012), y (110) y (113) y donde las ligeras diferencias están relacionadas con la presencia de iones OH^- en lugar de Cl^- en el espacio interlaminar (Cavani y col., 1991). En el $\text{HDL}_R\text{-MgAl}$ también se pueden apreciar de forma más precisa que en el HDL-MgAl original los picos a 0,23 y 0,19 nm asociados a las reflexiones (105) y (018).

Una vez comprobadas las condiciones experimentales adecuadas para reconstruir el HDL-MgAl a partir del ODL-MgAl preparado, se ha ensayado en presencia de sepiolita dando lugar a nuevas heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita. Así, para preparar la correspondiente heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita, por ejemplo, en proporción 0,5:1, se pone en contacto el ODL-MgAl con una suspensión acuosa de sepiolita al 1% en lugar de agua bidestilada con agitación magnética. El sólido se recupera mediante filtración, se lava varias veces con agua bidestilada y se seca en estufa como se indica en la parte experimental (§ II.2.3.d.2). El análisis del diagrama de DRX del sólido $\text{HDL}_R\text{-MgAl/sepiolita}$ (Fig. VI.3) permite comprobar la presencia de picos característicos de la sepiolita y del HDL reconstruido ($\text{HDL}_R\text{-MgAl}$).

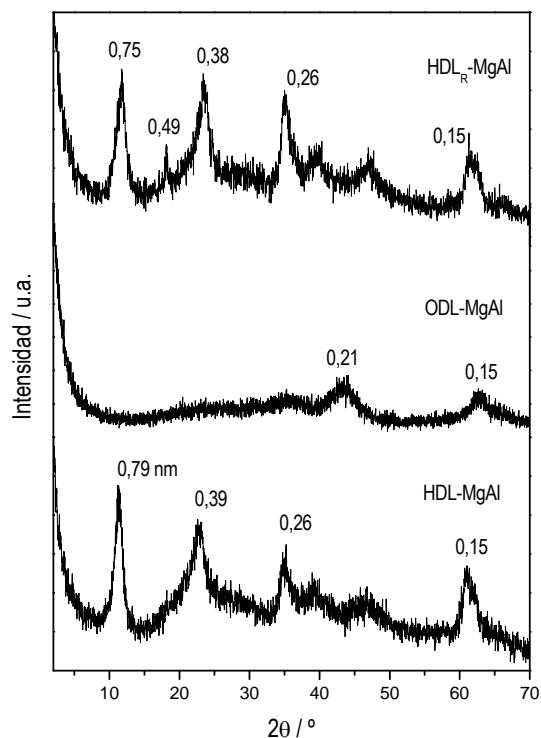


Figura VI. 2. Difractogramas de RX del HDL-MgAl sintetizado por co-precipitación (HDL-MgAl), el ODL-MgAl formado por tratamiento térmico de éste a 380°C durante 3 horas (ODL-MgAl) y el HDL-MgAl reconstruido por rehidratación de éste último (HDL_R-MgAl).

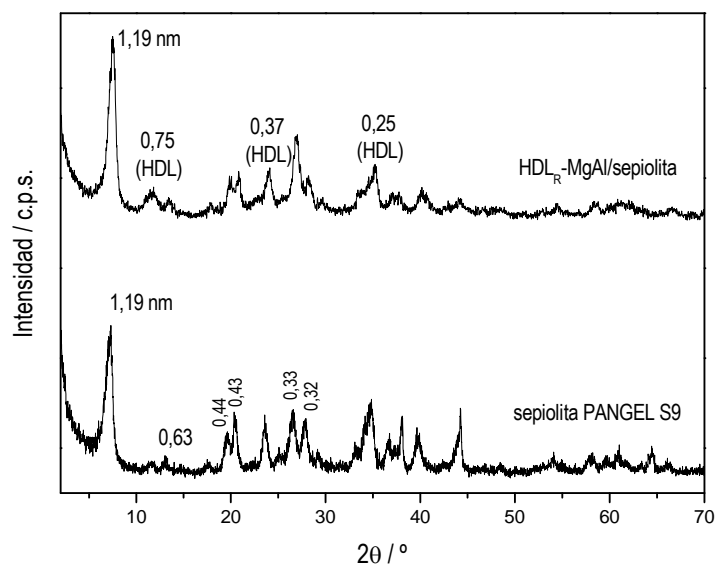


Figura VI. 3. Difractogramas de RX del material obtenido al reconstruir el HDL en presencia de la suspensión de sepiolita al 1% (HDL_R-MgAl/sepiolita) y de sepiolita PANGEL S9 de partida.

Si bien, parece posible que se haya logrado formar una nueva heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita, mediante microscopia MEB y MET (Fig. VI.4) se comprueba que el sólido HDL_R-MgAl/sepiolita es en realidad una mezcla física de ambos componentes que se aglomeran de manera bastante heterogénea.

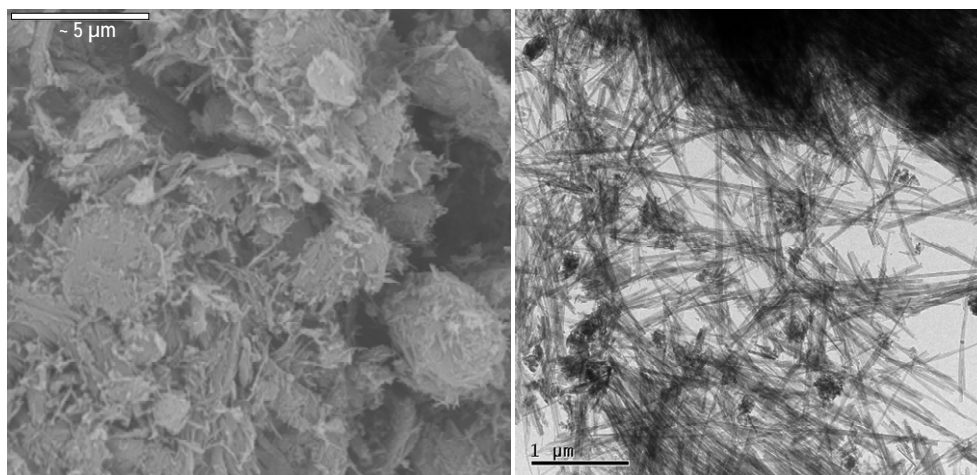


Figura VI. 4. Imágenes de MEB y MET del material HDL_R-MgAl/sepiolita obtenido de la reconstrucción del ODL-MgAl en presencia de una suspensión acuosa al 1% en sepiolita.

En cualquier caso para confirmar que el material HDL_R-MgAl/sepiolita es una mezcla física de ambos componentes se ha utilizado la técnica de resonancia magnética nuclear (RMN) de ²⁹Si. Con la aplicación de esta técnica se busca comprobar si hay o no interacción o incluso enlace entre los silanoles superficiales de las fibras de sepiolita y los grupos hidroxilos del HDL. Como ya se ha indicado anteriormente en el capítulo anterior (heteroestructuras sílice/sepiolita), en el espectro RMN de la sepiolita de partida aparecen tres señales de tipo Q³ a -98,3, -95,1 y -92,7 ppm (Fig. VI.5) relacionadas con los entorno de los átomos de Si ubicados en los “bordes” de los bloques estructurales, de los átomos de Si en los centros de cada bloque y de los átomos de Si ubicados cerca de los “bordes”, respectivamente (Barron y Frost, 1985). Además, aparece una señal Q² a -85,8 ppm, asignada a los grupos Si-OH localizados en la superficie externa de las fibras (Sanz, 1990). Cuando se compara este espectro con el del material HDL_R-MgAl/sepiolita (Fig. VI.5) se comprueba que es prácticamente similar al de la sepiolita de partida. En concreto, la señal Q² característica de la sepiolita de partida sigue apareciendo y no hay ningún hombro en la zona de la señal Q³ que pudiese asociarse a un nuevo entorno generado a partir de los grupos Si-OH. Este resultado confirma que no existe una interacción entre ambos componentes, sino que el resultado del tratamiento de reconstrucción a partir de ODL-MgAl en sepiolita genera una mezcla física entre ambos y que por lo tanto no se ha logrado la formación

de nuevas heteroestructuras HDL/sepiolita por este método en las condiciones experimentales utilizadas.

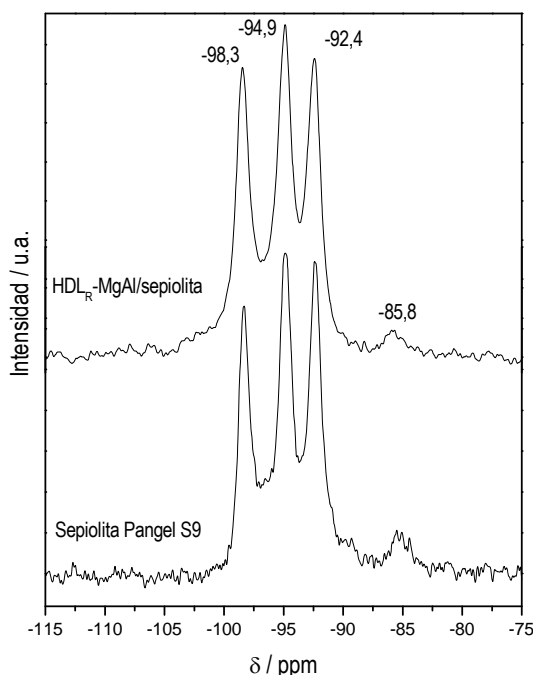


Figura VI. 5. Espectros de RMN-MAS de ^{29}Si de la sepiolita de partida, y del material obtenido, $\text{HDL}_R\text{-MgAl/sepiolita}$.

Puede por tanto concluirse que los resultados obtenidos muestran que esta aproximación no es válida para la preparación de heteroestructuras HDL/sepiolita estables ya que el HDL regenerado en presencia de la suspensión de sepiolita no consigue ensamblarse a las fibras de sepiolita sino que queda mezclado con la misma pero quedando ambos componentes de manera independiente.

VI.2. PREPARACIÓN DE HETEROESTRUCTURAS HDL/SEPIOLITA POR CO-PRECIPITACIÓN

VI.2.1. Heteroestructuras HDL/sepiolita basadas en el HDL $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

En una segunda aproximación se ha abordado la preparación de las heteroestructuras HDL/sepiolita mediante síntesis por co-precipitación del HDL, en este caso el HDL de MgAl, $[\text{Mg}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$ también a pH básico a partir de los cloruros de Mg y Al en presencia de una suspensión de sepiolita. En concreto se ha procedido a preparar distintas heteroestructuras en las que se fija la cantidad de sepiolita presente y se varia la cantidad de reactivos que se

utilizan en la generación del HDL (Ruiz-Hitzky y col., 2008) a fin de lograr las proporciones HDL-MgAl/sepiolita 0,1:1, 0,2:1, 0,3:1, 0,4:1, 0,5:1 y 1:1. El procedimiento experimental es el que se describe en § II.2.3.4.1 y el sólido recuperado una vez seco se pesa determinando que en general los rendimientos de formación de HDL respecto del valor teórico se encuentran en el rango del 60-70% para las proporciones ensayadas. En cualquier caso, nuevamente se comprueba que al igual que para las heteroestructuras nZSM5/sepiolita, la presencia de sepiolita facilita la recuperación de los sólidos mediante filtrado en comparación con el HDL-MgAl puro que requiere un proceso de centrifugación más tedioso.

Para comprobar si se han formado las heteroestructuras buscadas primeramente se han obtenido los DRX del HDL-MgAl original y de los diferentes materiales HDL-MgAl/sepiolita con diferentes proporciones HDL/sepiolita (Fig. VI.6). En los difractogramas de los materiales HDL-MgAl/sepiolita preparados en presencia de sepiolita con distintas proporciones de precursores en Mg^{2+} y Al^{3+} , se observan los picos más característicos del HDL-MgAl junto con el pico intenso característico de la reflexión (110) a 1,18 nm de la sepiolita. Pueden observarse, en todos los materiales preparados que al menos aparece el pico de difracción a 0,77 nm (003), y los picos a 0,39 (006) y 0,26 nm (009), correspondientes al 2º y 3º orden (00l). La presencia de estos picos de difracción característicos del HDL-MgAl confirma la cristalización del HDL. Se observa también que al ir aumentando la proporción de los precursores de HDL respecto a la de sepiolita, la intensidad del pico (003) asociado al HDL-MgAl aumenta, indicando la presencia de mayor cantidad de HDL.

El análisis químico de los materiales obtenidos mediante Espectrometría de Emisión de Plasma Inductivamente Acoplada (ICPS) de los óxidos permite conocer la composición química de los mismos, así como del HDL-MgAl original. Los valores obtenidos se presentan en la tabla VI.1. Para facilitar la comparación, se consideran las muestras sin agua y se expresa, de forma porcentual, la composición de los óxidos mayoritarios. Se puede observar en dicha tabla que la composición en SiO_2 va aumentando al ir aumentando la cantidad total de sepiolita en la muestra de los materiales obtenidos, ya que el aporte de dicho elemento es debido a la presencia de este silicato. Respecto a la cantidad de Al_2O_3 podemos observar que ocurre lo contrario ya que el aporte de dicho óxido se debe principalmente al HDL, por lo que disminuye a medida que va disminuyendo la cantidad de HDL presente en las heteroestructuras. En el caso de la cantidad de MgO , el aporte es debido a ambos sólidos por lo que considerando constante la cantidad de sepiolita, al tener mayor cantidad de HDL en la muestra se determina un mayor porcentaje de dicho óxido en la misma.

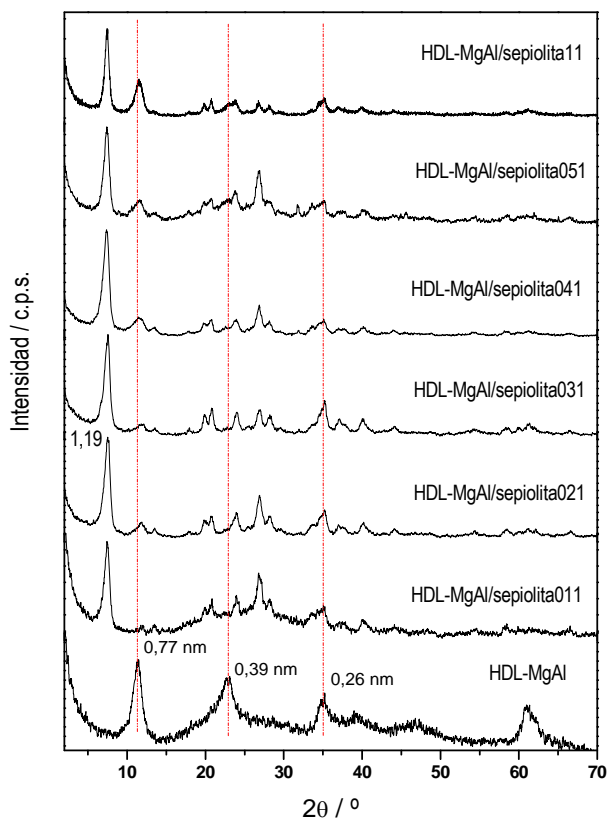


Figura VI. 6. Difractogramas de RX del HDL-MgAl original y de los materiales HDL-MgAl/sepiolita preparados por co-precipitación a partir de distintas proporciones de los precursores del HDL.

Tabla VI. 1. Contenido en SiO₂, Al₂O₃ y MgO del HDL-MgAl original preparado en ausencia de sepiolita y de algunos materiales HDL-MgAl/sepiolita preparados a partir de distintas proporciones de precursores del HDL.

Muestra	Proporción	% SiO ₂	% Al ₂ O ₃	% MgO
	HDL:sepiolita			
HDL-MgAl	1:0	--	20,92	31,78
HDL-MgAl/sepiolita11	1:1	32,49	13,29	27,89
HDL-MgAl/sepiolita051	0,5:1	35,61	9,34	25,94
HDL-MgAl/sepiolita031	0,3:1	36,27	6,25	20,88
HDL-MgAl/sepiolita011	0,1:1	51,84	4,44	24,71
Sepiolita PANGEL S9	0:1	53,01	2,38	22,85

La morfología y aspecto de algunos de los materiales formados han sido analizadas mediante las microscopías MEB (Fig. VI.7) y MET (Fig. VI.8). En la figura VI.7 se muestran las imágenes de MEB de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1, 0,4:1, 0,5:1 y 1:1. Como podemos observar en todas ellas se aprecian parte de fibras de sepiolita con un crecimiento de

micro- y nano-láminas de HDL-MgAl en su superficie apuntando a la formación de las heteroestructuras buscadas. A mayor cantidad de HDL presente en la heteroestructura se aprecia mejor el crecimiento de dichas micro- y nano-láminas de HDL-MgAl sobre las fibras de sepiolita a las cuales se asocia recubriéndolas prácticamente por completo. Esto puede ser mejor observado en las heteroestructuras con relaciones 0,5:1 y 1:1 (Fig. VI.7C y D) donde podemos apreciar como las fibras de sepiolita están totalmente recubiertas con pequeñas láminas con la forma característica de los HDL.

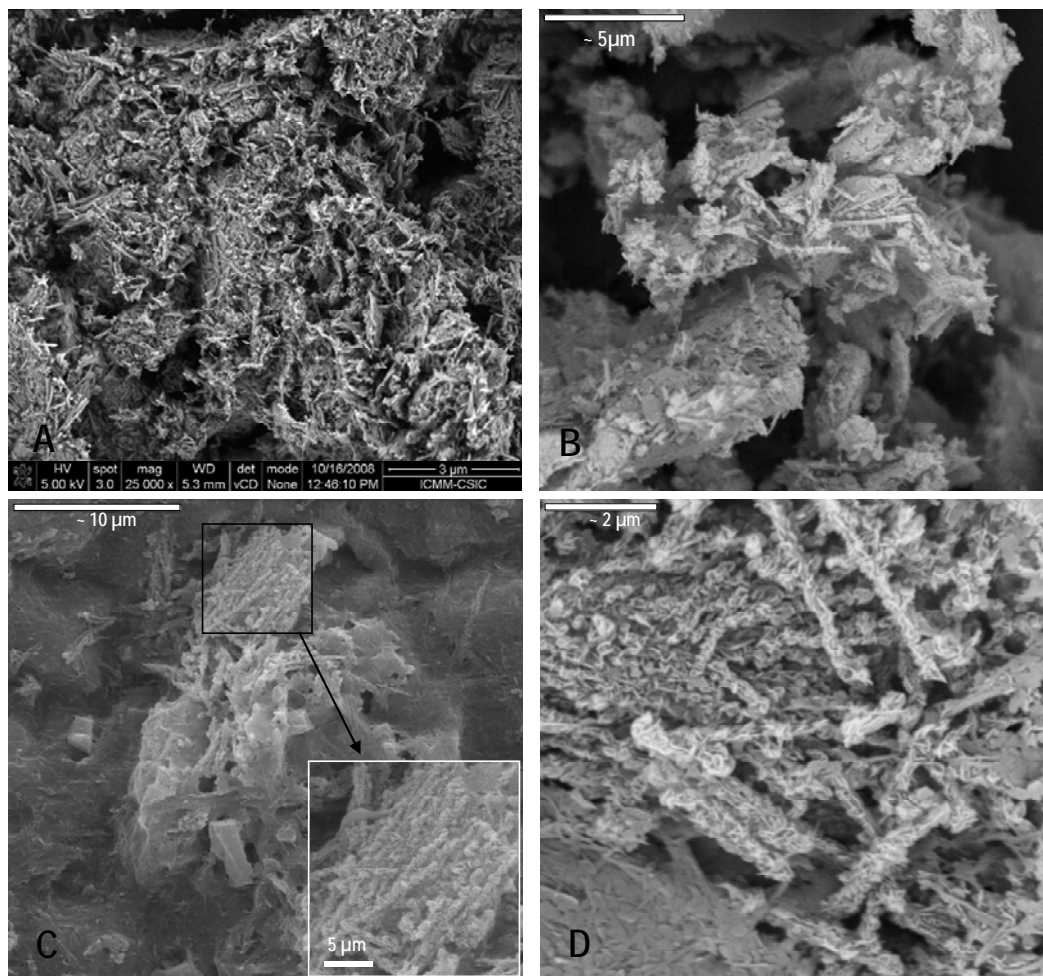


Figura VI. 7. Imágenes de MEB de algunos materiales HDL-MgAl/sepiolita preparados a partir de distintas proporciones de los precursores del HDL: A) HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1, B) HDL-MgAl/sepiolita 0,4:1, C) HDL-MgAl/sepiolita 0,5:1 y D) HDL-MgAl/sepiolita 1:1.

Las imágenes de MET (Fig. VI.8), muestran más claramente como en el caso de las heteroestructuras con un mayor contenido en HDL, se aprecia con mejor definición como las fibras de sepiolita están recubiertas por micro- y nano-cristales de HDL-MgAl.

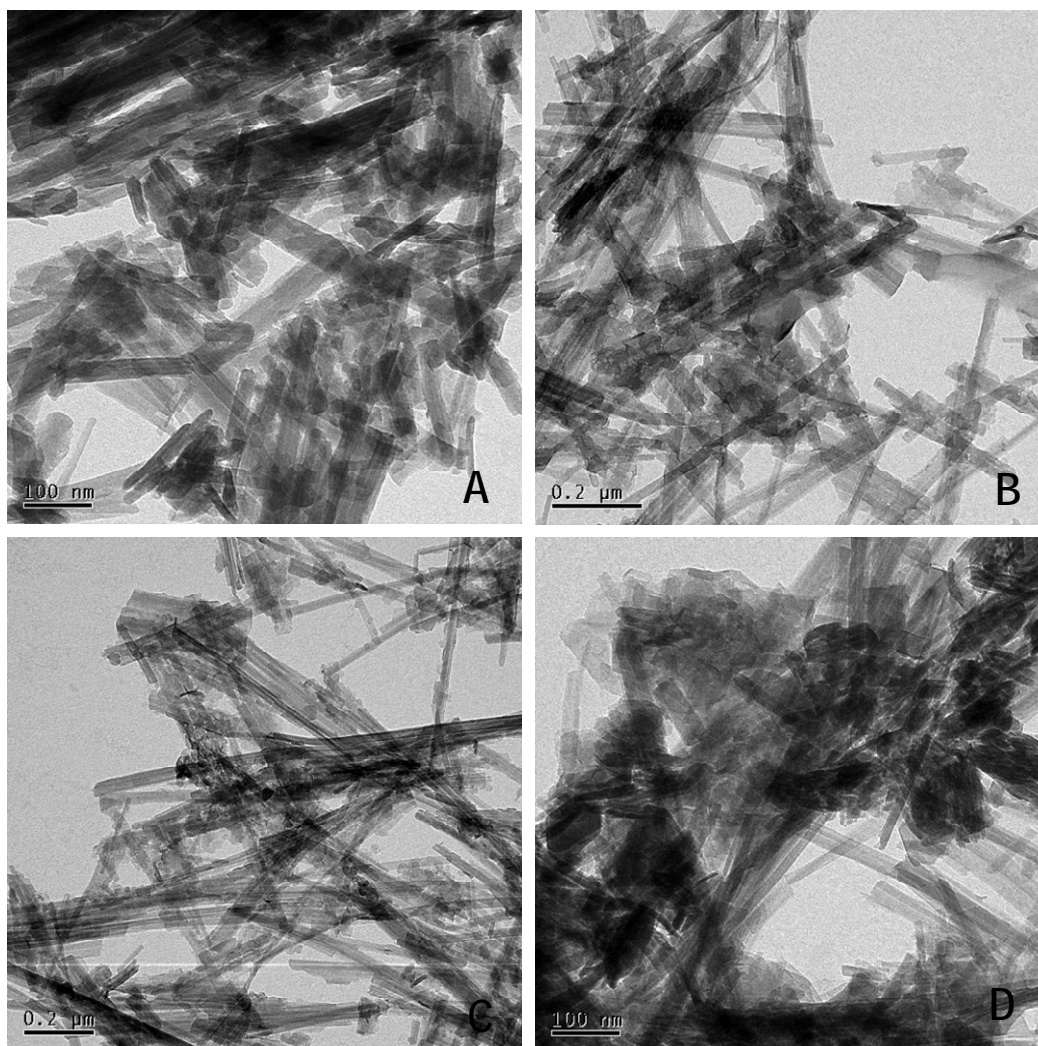


Figura VI. 8. Imágenes de MET de algunos materiales HDL-MgAl/sepiolita preparados a partir de distintas proporciones de los precursores del HDL: A) HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1, B) HDL-MgAl/sepiolita 0,4:1, C) HDL-MgAl/sepiolita 0,5:1 y D) HDL-MgAl/sepiolita 1:1.

En la figura VI.9 se muestran los espectros IR de la sepiolita de partida, del HDL-MgAl puro y de las diferentes heteroestructuras HDL/sepiolita. Como puede observarse en el caso de las heteroestructuras sólo se pueden apreciar las bandas características de la sepiolita ya que las bandas características del HDL entre 600 y 400 cm^{-1} , adscritas a las vibraciones de tensión y flexión del enlace Mg-O-Al y a la tensión $\text{Mg}\cdots\text{OH-Al}$ (Kannan y col., 1995) no se ven al estar presentes varias bandas de la sepiolita en la misma zona. Las bandas de absorción referentes a los grupos hidroxilo estructurales de la sepiolita (SiOH y $(\text{Mg})_3\text{OH}$) deben aparecer en la sepiolita pura a 3714 (ν_{OH} de Si-OH) y 3690 cm^{-1} (ν_{OH} de Mg-OH), respectivamente (Ahlrichs y col., 1975). Los cambios en estas bandas suelen ser clave para tratar de entender los fenómenos de interacción superficial relacionados con este silicato (Ruiz-Hitzky, 2001). En este estudio, las bandas correspondientes a las vibraciones $\nu_{\text{Si-OH}}$ de la sepiolita no son visibles debido a que se

encuentran desplazadas hacia bajas frecuencias por el empleo de pastillas de KBr y se enmascaran con otras bandas ν_{OH} presentes en el silicato (Ahlrichs y col., 1975). En concreto a la banda relacionada con la vibración ν_{Mg-OH} aparece alrededor de 3690 cm^{-1} lo que indica que no se han producido cambios estructurales en el silicato. Por otro lado, es también observable la banda ancha a $\sim 3460\text{ cm}^{-1}$ asociada a la tensión de vibración del grupo $-OH$ del agua zeolítica (ν_{OH}), así como la vibración de deformación del agua coordinada (δ_{H_2O}) observada hacia 1660 cm^{-1} . De especial interés es la banda observada hacia 1210 cm^{-1} que corresponde a la vibración de tensión ν_{Si-O} del grupo Si-O-Si de sistemas que presentan una inversión de la capa tetraédrica silícica (Perraki y Orfanoudaki, 2008) y las bandas típicas de vibración de tensión y deformación Si-O-Si a frecuencias por debajo de 1200 cm^{-1} (1079 , 1021 , 980 y a 691 y 645 cm^{-1} , respectivamente en la sepiolita pura) (Perraki y Orfanoudaki, 2008). Estas bandas en las heteroestructuras sólo pierden intensidad con respecto a la sepiolita pura a medida que aumenta la cantidad de HDL presente y las pocas modificaciones, nuevamente apuntan a la conservación de la estructura del silicato.

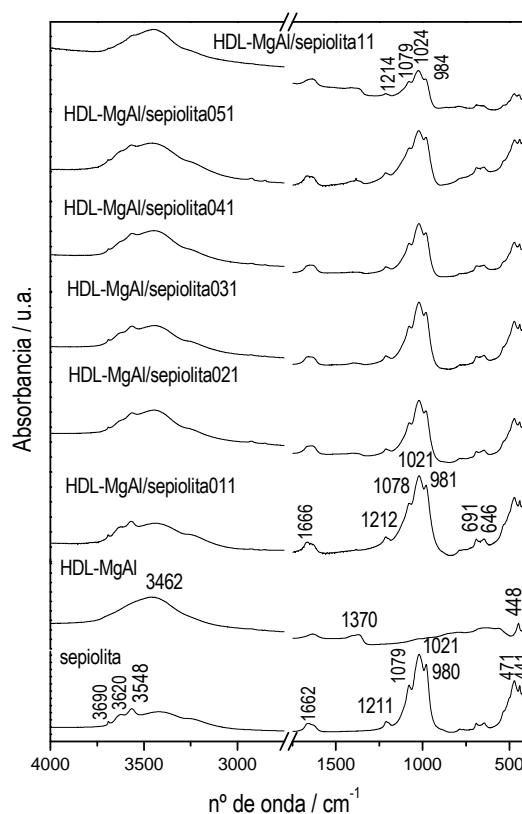


Figura VI. 9. Espectros de IR (obtenidos en KBr) de la sepiolita PANGEL S9, del HDL-MgAl original y de los materiales HDL-MgAl/sepiolita preparados a partir de distintas proporciones de los precursores del HDL.

Ya que mediante espectroscopía FTIR no se ha podido claramente establecer la existencia de interacciones entre el HDL y la sepiolita se han estudiado algunas de las muestras mediante la técnica de RMN de ^{29}Si . Como ocurría en el caso de las heteroestructuras nZSM-5/sepiolita, la existencia de variaciones en las señales Q^3 y especialmente en la Q^2 de los grupos silanoles pueden permitir descartar la formación de simples mezclas físicas corroborando la formación de las heteroestructuras buscadas. En la figura VI.10 se muestran los espectros de RMN de ^{29}Si de la sepiolita de partida y de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita preparadas con las proporciones 0,3:1 y 0,5:1. Como ya se ha indicado anteriormente la sepiolita de partida posee tres señales a -98,8, -95,1 y -92,7 ppm asociadas a señales Q^3 (Barron y Frost, 1985), y una señal a -85 ppm debida a la señal de los silanoles (Si-OH) Q^2 (Sanz, 1990). En las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita, los espectros muestran la desaparición de la señal Q^2 , desarrollándose una nueva señal Q^3 que aparece a -96,6 ppm y que puede asignarse a la formación de un nuevo enlace Si-O por la condensación de los silanoles superficiales de la sepiolita con grupos hidroxilo del HDL. Este resultado confirma que por este método ha sido posible formar por primera vez heteroestructuras HDL/sepiolita.

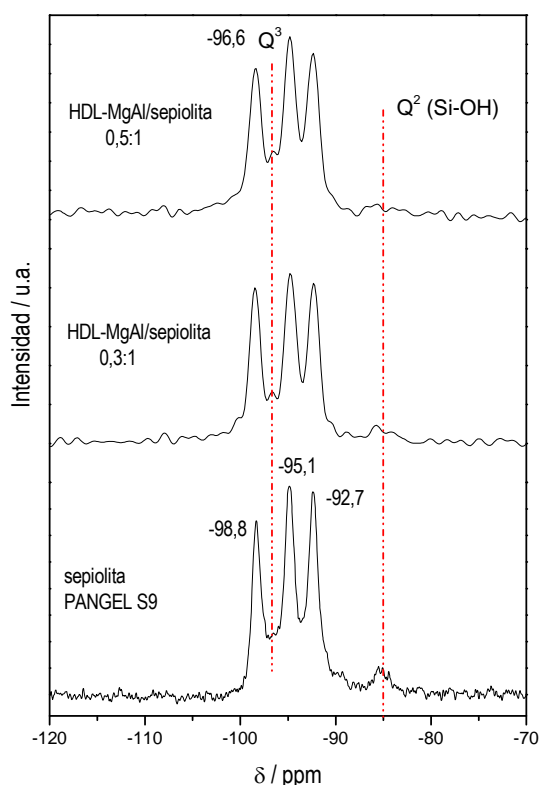


Figura VI. 10. Espectros de RMN MAS de ^{29}Si de la sepiolita PANGEL S9 de partida, y de dos heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita de distintas proporciones: 0,3:1 y 0,5:1.

Las propiedades texturales de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita son de gran importancia con vistas a posibles aplicaciones como pueden ser las de adsorción y catálisis. Las isothermas de adsorción-desorción de nitrógeno obtenidas para el HDL-MgAl puro y las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita con proporciones 0,1:1, 0,3:1, 0,5:1 y 1:1, así como para la sepiolita de partida se muestran en la figura VI.11A. Basado en la clasificación por Rouquerol y col. (Rouquerol y col., 1999), la isoterma del HDL-MgAl puro es una intermedia entre isoterma del tipo IIb y IVb. La ausencia de *plateau* a elevadas presiones relativas es característica de las isothermas IIb mientras que la pequeña adsorción de N₂ a bajas presiones relativas es característica de las IVb. Como en casos anteriores, las heteroestructuras muestran una isoterma de tipo IIb no reversible (Rouquerol y col., 1999) con un ciclo de histéresis de tipo H3 (según IUPAC). Estas isothermas son comunes en sólidos constituidos por agregados de partículas laminares o con poros no rígidos en forma de rendija. En el caso de la sepiolita de partida presenta una isoterma del tipo I/II según la clasificación de Brunauer-Deming-Deming-Teller (BDDT) (Brunauer y col., 1938) asociada a una estructura micro-mesoporosa con un bucle de histéresis tipo H3 (Rouquerol y col., 1999). A presiones bajas, la isoterma es del tipo I, como corresponde con el proceso de llenado de los microporos y a altas presiones exhibe adsorción de multicapas, debido a la presencia de mesoporosidad en el material. En las heteroestructuras se observa que a medida que la cantidad de HDL presente en la misma aumenta, a igual presión relativa, el volumen adsorbido disminuye debido al recubrimiento de las fibras de sepiolita por las láminas de HDL.

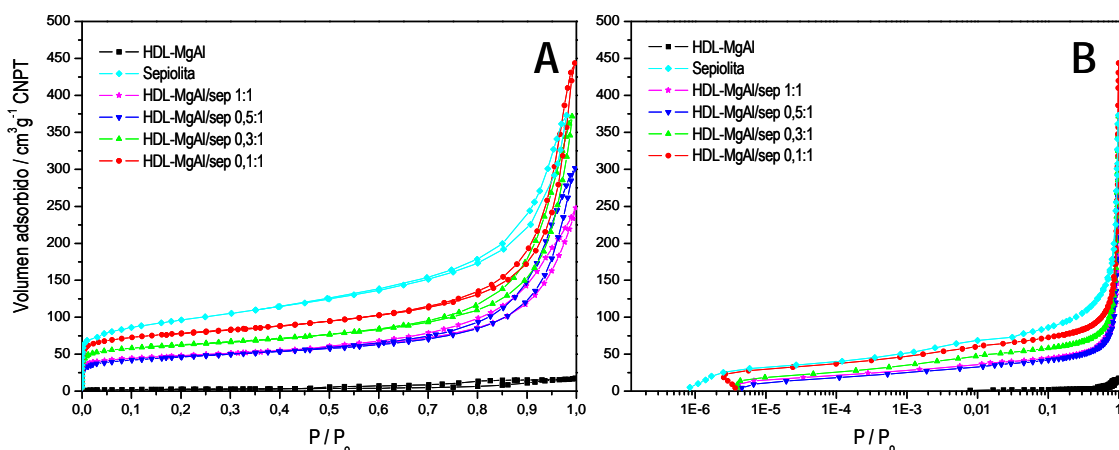


Figura VI. 11. Isothermas de adsorción-desorción de N₂ a 77 K de la sepiolita de partida, del HDL-MgAl puro y de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita con proporciones 0,1:1, 0,3:1, 0,5:1 y 1:1 en escala lineal (A) y escala logarítmica (B).

En las isotermas representadas en escala logarítmica (Fig. VI.11B) se observa que todas las heteroestructuras comienzan a adsorber a bajas presiones relativas ($< 10^{-5}$), característica vinculada con la presencia de microporos (Rouquerol y col., 1999). Se observa que a medida que disminuye la cantidad de HDL presente en la heteroestructura, se produce un aumento considerable del volumen adsorbido a bajas presiones relativas, asociado con el aumento de la microporosidad atribuida a la sepiolita, y que en el caso del HDL-MgAl puro no se produce debido a la ausencia de microporos en la estructura de la hidrotalcita.

Como ya se ha indicado en capítulos anteriores, el estudio de la microporosidad de las heteroestructuras puede ser ampliado determinando las rectas “ t ” de de Boer (Lippens y de Boer, 1965). En la figura VI.12 se muestran las rectas “ t ” para la sepiolita de partida, del HDL-MgAl puro, y las heteroestructuras con diferentes proporciones. Se observa que la extrapolación de la recta, tanto en la sepiolita de partida como en las heteroestructuras preparadas, corta al eje de ordenadas en valores positivos lo que evidencia la presencia de microporos en estos sistemas. La situación contraria se observa en el HDL-MgAl puro, cuya extrapolación resulta ser próxima a cero.

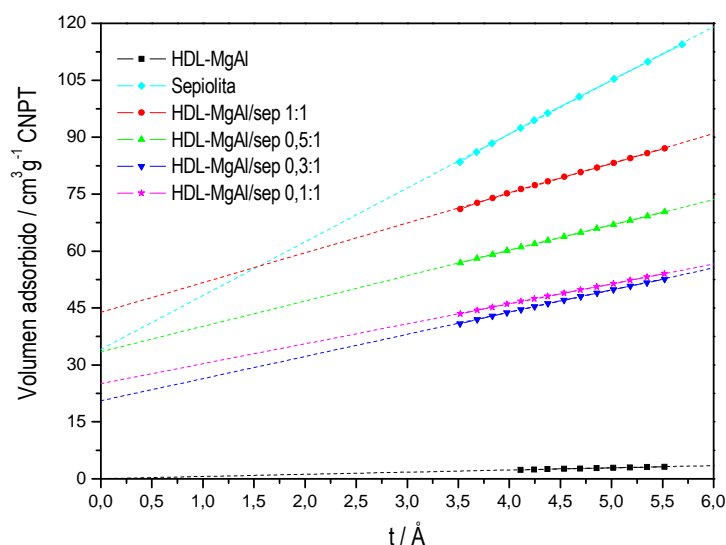


Figura VI. 12. Representación de las rectas “ t ” obtenidas para la sepiolita de partida, el HDL-MgAl puro y las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita con proporciones 0,1:1, 0,3:1, 0,5:1 y 1:1.

Las distintas propiedades texturales (el área superficial; superficie externa; superficie de microporos; volumen de microporos y volumen total de poros) se han recogido en la tabla VI.2, para los diferentes materiales. Las superficies específicas de las distintas heteroestructuras preparadas han sido determinadas por el método BET (Brunauer y col., 1938). La superficie

específica más elevada es la de la sepiolita pura con valores de 344 m²/g. En las heteroestructuras se observa que a medida que la cantidad de HDL presente en la misma aumenta la superficie específica BET disminuye. Este efecto es esperable teniendo en cuenta que el HDL-MgAl presenta una superficie específica BET muy baja (9 m²/g) y que éste se encuentra recubriendo las fibras de sepiolita impidiendo el acceso de las moléculas de N₂ a la superficie externa e interna de la misma. Este comportamiento corrobora los resultados de microscopía que indican la formación de las microláminas de HDL sobre las fibras de sepiolita y confirma que las nuevas heteroestructuras ofrecen la posibilidad de tener materiales basados en HDL provistos de elevada superficie específica. El efecto de la sepiolita en las propiedades texturales es también evidente en la mayor superficie externa, superficie de microporos y volumen de poro. Como podemos observar en la tabla VI.2 el volumen de microporos de las muestras estudiadas disminuye a medida que la cantidad de HDL presente en la heteroestructura es mayor. En el caso de menor cantidad de HDL presente (0,1:1) se obtiene un volumen de microporos mayor que en el caso de la sepiolita pura de partida, pudiendo ser debido a la incorporación y distribución de las láminas de HDL en el material.

Tabla VI. 2. Propiedades texturales de la sepiolita de partida, del HDL-MgAl puro y de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita con proporciones 0,1:1, 0,3:1, 0,5:1 y 1:1.

Muestra	S _{BET} (m ² /g) ^a	S _{EXT} (m ² /g) ^b	S _{MP} (m ² /g) ^c	V _{MP} (cm ³ /g) ^d	V _T (cm ³ /g) ^e
Sepiolita	344	221	123	0,052	0,577
HDL-MgAl	9	8	1	0,0004	0,026
HDL-MgAl/sepiolita 0,1:1	231	122	109	0,068	0,650
HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1	187	104	83	0,052	0,535
HDL-MgAl/sepiolita 0,5:1	141	91	50	0,032	0,467
HDL-MgAl/sepiolita 1:1	144	81	62	0,039	0,361

^a área superficial método BET; ^b superficie externa; ^c superficie de microporos; ^d volumen de microporos, calculados según recta t y ^e volumen total de poros determinado a la máxima presión relativa.

Para conocer la estabilidad térmica de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita se han obtenido las curvas de análisis térmicos, TG y ATD. En la figura VI.13A se muestran las curvas TG y ATD de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,5:1 a modo de ejemplo y en la figura VI.13B las curvas del HDL-MgAl para que ayude a la interpretación de los efectos observados.

En la curva ATD de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,5:1 (Fig. VI.13A) se observan efectos endotérmicos con mínimos a 89, 285 y 368°C asociados a pérdidas de masa por debajo de 100°C y entre 100 y 400°C. El primero de ellos se asigna al proceso endotérmico de pérdida de moléculas de agua absorbidas en la superficie de ambos componentes, mientras que el segundo puede estar relacionado con la liberación de las moléculas de agua interlaminares débilmente fijadas en el HDL y del agua zeolítica de la sepiolita. El tercer pico endotérmico, puede relacionarse con la eliminación de moléculas de agua interlaminares fuertemente ligadas, así como a la eliminación del agua coordinada en los canales y túneles de la sepiolita, que puede incluir también la eliminación de los aniones interlaminares del HDL bajo la forma de HCl (de Roy, 1990; Bonnet, 1997). A partir de esta temperatura se inicia la deshidroxilación de las láminas del HDL-MgAl para formarse las fases periclase (MgO) y espinela (MgAl₂O₄). A mayores temperaturas (pico exotérmico a 805 °C) ocurre la sinterización de ambos óxidos.

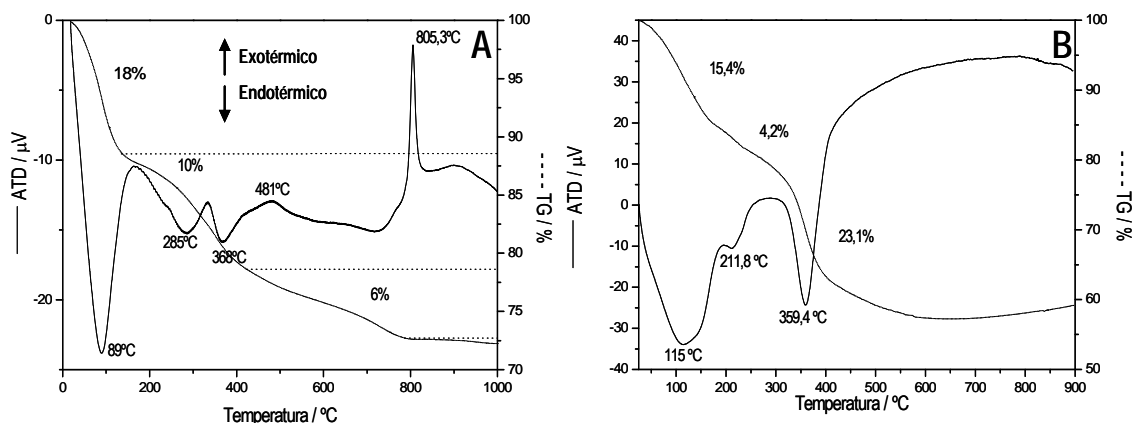


Figura VI. 13. Curvas TG y ATD de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,5:1 (A) y del HDL-MgAl (B) obtenidas desde temperatura ambiente a 1000°C (10°C/min) en aire dinámico (100 ml/min).

Para conocer la estabilidad química de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita y ver si es posible desplazar el enlace HDL-sepiolita se ha analizado, el comportamiento de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1 frente al tratamiento con un tensioactivo alquilamonio modelo, frecuentemente utilizado como es el bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) que suele mostrar gran afinidad para asociarse a los silanoles superficiales de la sepiolita. Para ello, se ha puesto en contacto, como se explica en la parte experimental (§ II.2.5.b.1), la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita con relación 0,3:1 elegida como modelo, con una disolución en CTAB (0,017 g en 10 ml) durante 2 días.

En la figura VI.14A se muestran los difractogramas de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1 antes y después de ser tratada con la solución que contiene cationes CTA⁺.

Como puede apreciarse los difractogramas no varían observándose en la heteroestructura tratada con el tensioactivo, los picos de las reflexiones (003), (006) y (009) característicos del HDL-MgAl, y la (110) de la sepiolita. Sin embargo, en los espectros IR (Fig. VI.14B) se observa que aparecen nuevas bandas a 2926 y 2855 cm^{-1} asignadas a vibraciones de tensión ν_{CH} de las cadenas alquílicas del catión orgánico que ha sido adsorbido por el sólido. Sin embargo, el resto de las bandas del sólido tratado con el tensioactivo son similares en posición e intensidades relativas indicando que el HDL no ha sido desplazado.

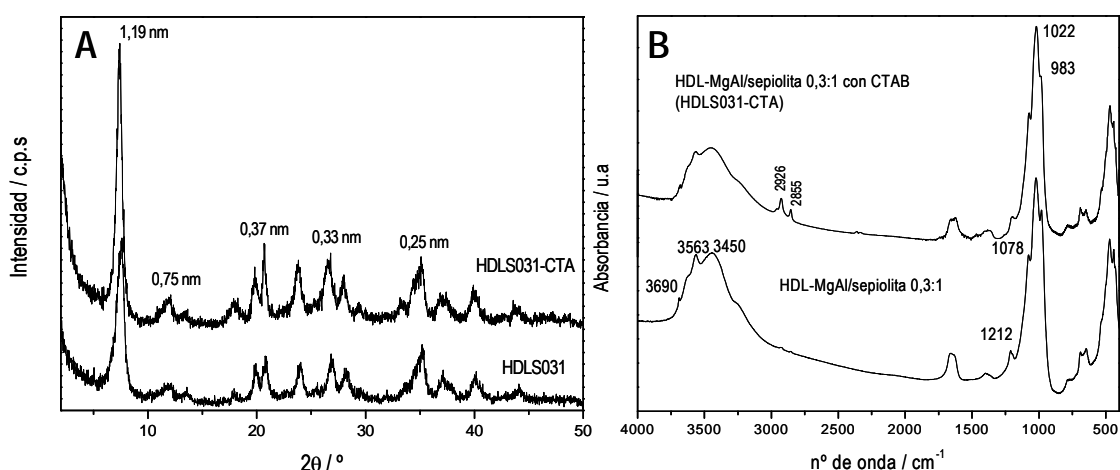


Figura VI. 14. Difractogramas de RX (A) y espectros de IR (B) de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1 antes y después de ser tratada con el tensioactivo CTAB, HDLS031 y HDLS031-CTA, respectivamente.

Mediante el análisis químico CHN de la heteroestructura tratada con el tensioactivo CTAB (3,56% C, 2,51% H y 0,27%N) podemos deducir que la cantidad de catión alquilamonio CTA^+ incorporado es de 15,3 mmoles por 100 g de heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1.

Para asegurarnos y confirmar que se ha producido sólo una incorporación de CTA^+ en aquellas fibras de sepiolita que no están totalmente recubiertas por HDL-MgAl y no un desplazamiento del HDL asociado a las fibras, se ha utilizado la técnica de RMN de ^{29}Si . Con esta técnica podemos comprobar la permanencia inalterada del enlace entre los silanoles superficiales de las fibras de sepiolita y los grupos hidroxilos del HDL, apareciendo el enlace Q^3 a -96,6 ppm. Como podemos observar en los espectros mostrados en la figura VI.15, la señal Q^3 que aparece a -96,6 ppm en la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1 sigue permaneciendo a pesar del tratamiento con el tensioactivo. Este resultado confirma que no se ha destruido la heteroestructura HDL/sepiolita y que sigue habiendo enlace entre los hidroxilos del HDL y los silanoles superficiales de la sepiolita. El tensioactivo interacciona con la heteroestructura exclusivamente en las zonas donde las fibras de sepiolita no están recubiertas por HDL. Nótese

que la muestra elegida corresponde a una heteroestructura con una de las composiciones intermedias preparadas y que, de acuerdo con la microscopia electrónica, existen fibras del silicato sin recubrimiento por el HDL.

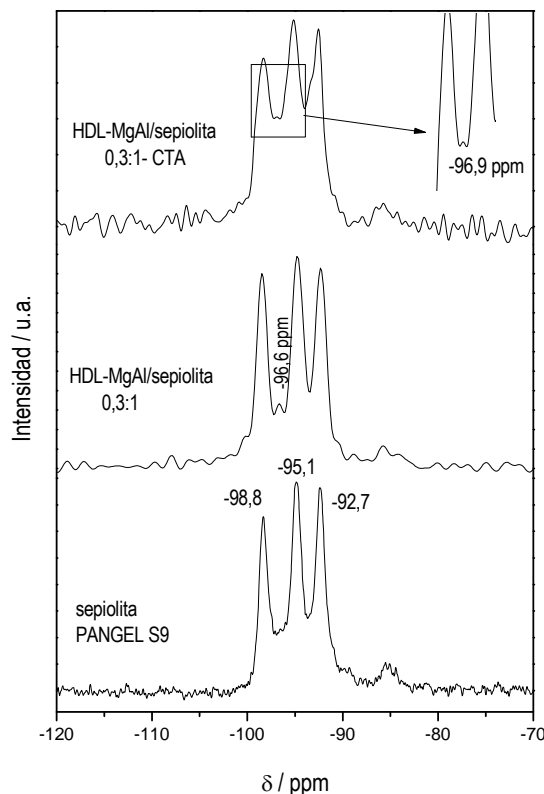


Figura VI. 15. Espectros de RMN-MAS de ^{29}Si de la sepiolita de partida y de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1 antes y después del tratamiento con el tensioactivo CTAB.

Este resultado permite concluir que el método de co-precipitación de un HDL de MgAl en presencia de una suspensión acuosa de sepiolita ha permitido obtener por primera vez un nuevo tipo de heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita de buena estabilidad química en la que la interacción entre los dos componentes de la heteroestructura se realiza a través de los grupos silanoles de la sepiolita y los hidroxilos superficiales del HDL.

VI.2.2. Heteroestructuras HDL/sepiolita basadas en el HDL $[\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$

Para comprobar si el método desarrollado para la preparación de heteroestructuras puede ser extendido a la formación de otros tipos de HDL, se ha abordado la preparación de heteroestructuras HDL/sepiolita a partir de sales que permiten formar el HDL de Zn y Al de fórmula $\text{Zn}_2\text{Al}(\text{OH})_6]\text{Cl}\cdot x\text{H}_2\text{O}$. La metodología de preparación de las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita ha sido la misma que en el caso de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita sólo que el HDL-ZnAl se ha precipitado a una temperatura $55 \pm 0,5$ °C en vez de a temperatura

ambiente. Nuevamente se ha co-precipitado el HDL, en este caso a partir de los cloruros de Zn y Al en presencia de una suspensión de sepiolita variando la cantidad de reactivos que se utilizan en la generación del HDL para lograr heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita con composiciones 0,1:1, 0,3:1, 0,5:1 y 1:1 (Ruiz-Hitzky y col., 2008). Los resultados muestran que los sólidos resultantes presentan un rendimiento en la reacción de formación de HDL respecto del valor teórico en el rango del 90-100% para las proporciones ensayadas. Al igual que en el caso de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita los materiales HDL-ZnAl/sepiolita precipitados son más fácilmente recuperables por filtración que el HDL-ZnAl puro.

Mediante difracción de RX se ha podido confirmar la formación del HDL de Zn^{2+} y Al^{3+} (Fig. VI.16). Así, los difractogramas de las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita, se observan los picos más característicos del HDL-ZnAl (0,77 (003), 0,39 (006) y 0,26 nm (009)) junto con el pico intenso característico de la reflexión (110) a 1,19 nm de la sepiolita. La presencia de los tres picos de difracción pertenecientes al HDL confirma la cristalización del HDL-ZnAl. También, se observa que al ir aumentando la proporción de los precursores de HDL respecto a la de sepiolita, la intensidad de los picos asociados a la presencia del HDL-ZnAl aumenta, confirmando la presencia de mayor cantidad de HDL cristalino en las heteroestructuras formadas.

La morfología y aspecto de algunos de los materiales formados han sido analizadas mediante microscopía MEB. En la figura VI.17 se muestran las imágenes de MEB de las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita 0,3:1, 0,5:1 y 1:1, observándose que el HDL de ZnAl formado tiene un tamaño de partícula mayor que en el caso del HDL de MgAl de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita. Este hecho está relacionado con la mayor temperatura de reacción necesaria en el caso del HDL-ZnAl, que debe adoptarse en este caso para disminuir al máximo la formación de ZnO , pues en efecto la reacción a temperatura más elevada favorece la generación de cristales de mayor tamaño. En estas nuevas heteroestructuras es posible observar claramente la asociación de las micropartículas laminares del HDL-ZnAl con las fibras de sepiolita aunque no se llega a lograr un recubrimiento completo de todas las fibras para ninguna proporción posible ensayada debido al mayor tamaño de las partículas de HDL generado. En cualquier caso, es nuevamente claro que a mayor cantidad de HDL presente en la heteroestructura mayor es la homogeneidad en la distribución de ambos componentes.

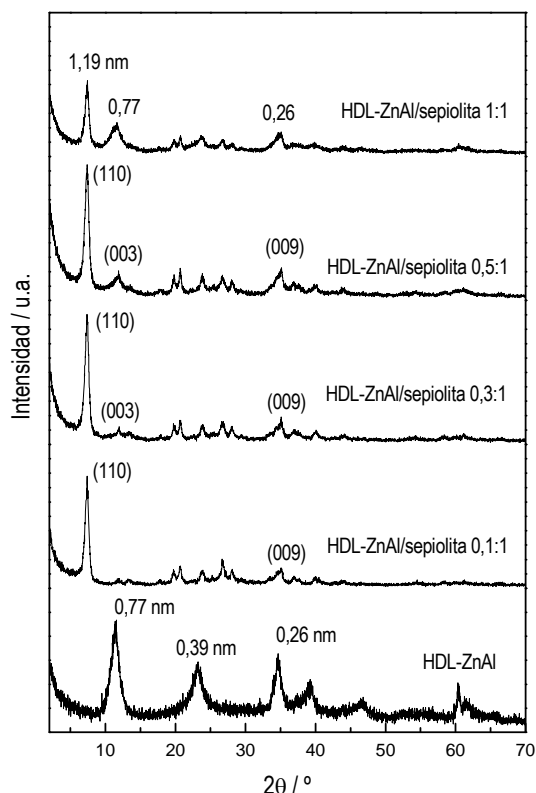


Figura VI. 16. Difractogramas de RX del HDL-ZnAl puro y de los materiales HDL-ZnAl/sepiolita preparados a partir de distintas proporciones de los precursores del HDL y sepiolita.

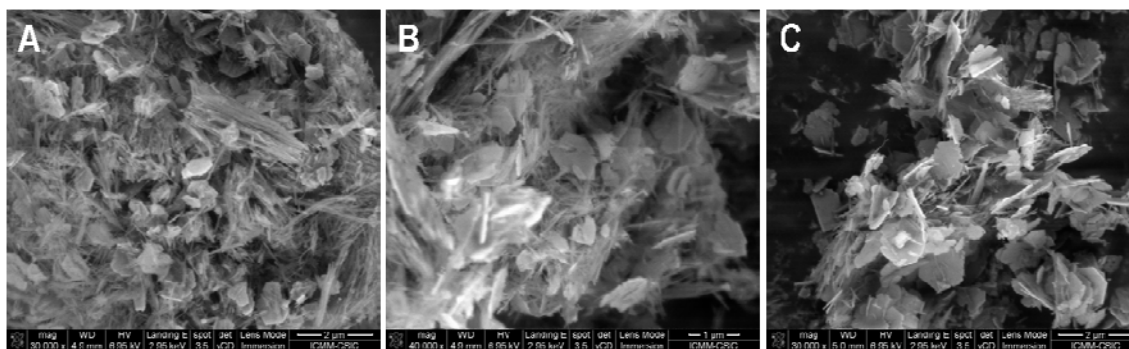


Figura VI. 17. Imágenes de MEB de las heteroestructuras A) HDL-ZnAl/sepiolita 0,3:1, B) HDL-ZnAl/sepiolita 0,5:1 y C) HDL-ZnAl/sepiolita 1:1.

Nuevamente, para comprobar que realmente se ha formado la heteroestructura y existe interacción entre los dos componentes se han caracterizado las mismas mediante RMN de ^{29}Si . Los espectros de RMN (Fig. VI.18) muestran que en las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita 0,3:1 y 0,5:1, la señal Q^2 (-85,0 ppm), asignada a la presencia de grupos silanoles localizados en la superficie externa de las fibras de sepiolita (Sanz, 1990) desaparece y se desarrolla un pequeño a hombro -96,7 ppm junto a la señal Q^3 que aparece a -95,1 ppm, que puede asignarse a la formación de un nuevo enlace Si-O debido a la condensación de silanoles superficiales de la

sepiolita con grupos hidroxilo del HDL-ZnAl generado. De nuevo se comprueba que al aumentar la cantidad de HDL presente en la heteroestructura la señal Q^2 que aparece a aproximadamente -85 ppm va disminuyendo de intensidad hasta llegar a desaparecer lo que implicaría casi un recubrimiento total de la sepiolita por el HDL a partir de la composición relativa HDL/sepiolita 0,5:1.

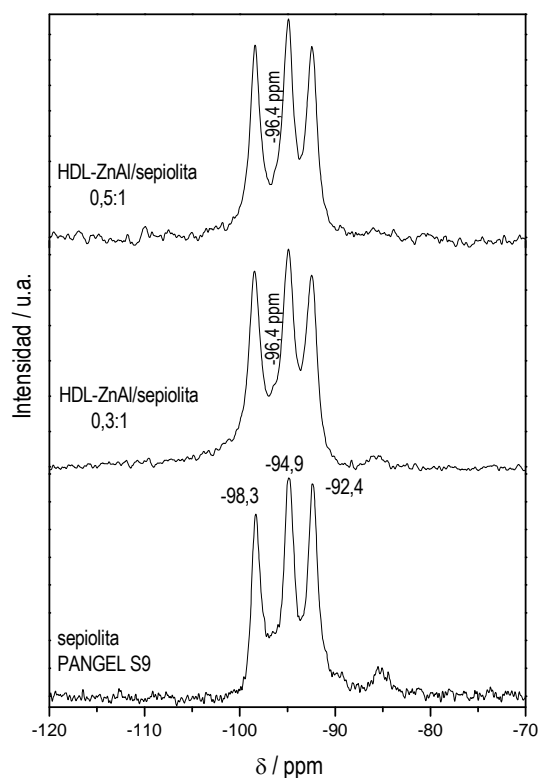


Figura VI. 18. Espectros de RMN MAS de ^{29}Si de la sepiolita pura, y de las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita preparadas a partir de las 0,3:1 y 0,5:1 HDL/sepiolita.

VI.3. ENSAYOS DE APLICACIONES DE LAS HETEROESTRUCTURAS HDL/SEPIOLITA

Debido al gran interés que presentan los HDL en el área de la adsorción de aniones, por ejemplo, de colorantes, o como precursores de catalizadores del tipo de los óxidos mixtos, en este capítulo se ha explorado la posible utilidad de las nuevas heteroestructuras HDL/sepiolita desarrolladas en estos campos de aplicación. Para ello, se ha evaluado la capacidad de adsorción de colorantes en las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita. En concreto se han evaluado sus capacidades como adsorbentes de un colorante de naturaleza catiónica y otro de naturaleza aniónica. Por otro lado, se ha comprobado la posibilidad de generar nuevas heteroestructuras óxido mixto/sepiolita a partir de las heteroestructuras HDL/sepiolita. La

posibilidad de usar HDL de distinta composición en la generación de micro y nano-partículas de óxidos mixtos sobre las fibras de sepiolita puede resultar de gran interés, por ejemplo para aplicaciones en catálisis (Cavani y col., 1991; Rives y Ulibarri, 1999; Sels y col., 2001).

VI.3.1. Uso de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita como adsorbentes de especies catiónicas

Para explorar la capacidad de absorción de los materiales HDL-MgAl/sepiolita hacia especies catiónicas se ha utilizado como molécula modelo el colorante catiónico Azul de Metileno (AM) ya empleado en la caracterización de las heteroestructuras zeolita/sepiolita. Para determinar la capacidad de adsorción del colorante aniónico se procede como se ha explicado en la parte experimental a partir de 250 ml de una disolución de 18,6 ppm en AM (§ II.2.5.b.2). La cantidad de AM adsorbido por los distintos sólidos se determina mediante cuantificación por espectroscopia UV-visible de la concentración del colorante inicial y en la disolución madre obtenida después del filtrado de los sólidos recuperados tras el tratamiento de adsorción. Anteriormente, Aznar y col. (Aznar y col., 1992) han realizado un estudio de adsorción de este mismo colorante en geles de sepiolita obteniendo un valor más bajo (0,1 mmoles por gramo de sepiolita) que el ahora descrito en este caso.

En la tabla VI.3 se indican las cantidades de AM adsorbido determinadas a partir de las medidas de UV-visible, así como las cantidades máximas de adsorción teórica del colorante, calculadas a partir de la suma de las cantidades relativas de cada componente en cada heteroestructura y la adsorción del colorante por cada uno de ellos por separado. Se observa que la cantidad de AM adsorbido aumenta al aumentar la cantidad de sepiolita total presente en la heteroestructura. En este caso, los valores adsorbidos de AM son menores que los valores calculados teóricamente, suponiendo la cantidad relativa en que se encuentran ambos componentes y sus adsorciones por separado. Este efecto apunta a que la adsorción se da preferentemente en la sepiolita y que los centros de adsorción de ésta están parcialmente bloqueados por la presencia del HDL anclado sobre las fibras de la misma.

La capacidad de adsorción del colorante catiónico llega a ser como máximo de 6,3 g de AM por 100 g de heteroestructura (19,6 mmoles de AM por 100 g de heteroestructura) en el caso de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 0,2:1. La capacidad de retención del colorante después de lavados sucesivos con agua destilada disminuye en general para todas las heteroestructuras a la mitad, teniendo una capacidad de retención máxima de 3,2 g de AM por 100 g de

heteroestructura (10 mmoles de AM por 100 g de heteroestructura) para el caso de la misma heteroestructura.

Tabla VI. 3. Cantidades teóricas y reales de AM adsorbido por las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita.

Muestra	mmoles de AM	mmoles de AM
	teórico capaz de ser adsorbido / 100 g de heteroestructura	adsorbido / 100 g de heteroestructura
Sepiolita pura	--	16,9
HDL-MgAl	--	11,5
HDL-MgAl/sepiolita 1:1	14,2	0,1
HDL-MgAl/sepiolita 0,5:1	15,1	0,8
HDL-MgAl/sepiolita 0,4:1	15,4	5,4
HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1	15,6	8,0
HDL-MgAl/sepiolita 0,2:1	16,0	19,6
HDL-MgAl/sepiolita 0,1:1	16,5	16,9

VI.3.2. Uso de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita como adsorbentes de especies aniónicas

Se han explorado también las propiedades como adsorbentes de especies aniónicas de las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita utilizando en este caso el colorante aniónico Rojo Congo (RC) como molécula modelo. Para determinar la capacidad de adsorción del colorante aniónico en las distintas heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita se procede como ya se ha indicado en la parte experimental a partir de 50 ml de una disolución de 350 ppm en RC (§ II.2.5.b.2). La cantidad de RC adsorbido por los distintos sólidos se determina, igual que en el caso del colorante catiónico AM, mediante cuantificación por espectroscopia UV-visible de la concentración de colorante inicial y de las aguas madres al filtrar. También se ha determinado la capacidad de retención del colorante para las heteroestructuras lavando las muestras repetidas veces con agua bidestilada en el momento de su filtración y analizando la cantidad de RC retenido tras el lavado.

En la tabla VI.4 se señalan las cantidades de RC adsorbido, así como las cantidades máximas de adsorción teórica del colorante, calculadas a partir de la suma de las cantidades

relativas de cada componente en cada heteroestructura y la adsorción del colorante por cada uno de ellos por separado. Se observa que la cantidad de RC adsorbido disminuye al disminuir la cantidad de HDL total presente en la heteroestructura. En todos los casos la cantidad de RC adsorbido es mayor que la cantidad teórica de RC capaz de ser adsorbida en la heteroestructura. El HDL-MgAl fija colorante, posiblemente debido a sus propiedades de cambio aniónico, y la sepiolita también es capaz de adsorberlo posiblemente debido a que es un adsorbente inespecífico cuyos grupos silanoles de su superficie microporosa pueden actuar como centros de adsorción de especies de muy diversa naturaleza. Estos efectos apuntarían a efectos sinérgicos, ya que al estar recubierta la superficie de la sepiolita se podría pensar que pasaría lo mismo que en el caso de la adsorción del colorante catiónico AM. Sin embargo, la capacidad de adsorción de la heteroestructura es mayor de la esperada lo que muestra la existencia de un efecto característico del nuevo material que facilita la adsorción de especies aniónicas. Sin embargo, el resultado de la adsorción total no es la suma de estos dos efectos ya que la capacidad de adsorción del colorante aniónico RC por las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita está en el rango del 110 a 125% con respecto a la cantidad teórica correspondiente exclusivamente asociable al HDL puro. Este hecho indica que las heteroestructuras presentan una capacidad de adsorción adicional que debe estar relacionada con la presencia de la sepiolita en la heteroestructura.

Tabla VI. 4. Cantidades teóricas y reales de RC adsorbido por las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita.

Muestra	mmoles de RC	
	teórico capaz de ser adsorbido/	adsorbido/
	100 g heteroestructura	100g de heteroestructura
Sepiolita pura	--	36,7
HDL-MgAl	--	60,2
HDL-MgAl/sepiolita 1:1	48,5	54,9
HDL-MgAl/sepiolita 0,5:1	44,5	53,7
HDL-MgAl/sepiolita 0,4:1	43,4	54,3
HDL-MgAl/sepiolita 0,3:1	42,1	52,4
HDL-MgAl/sepiolita 0,2:1	40,6	48,4
HDL-MgAl/sepiolita 0,1:1	38,8	43,6

Representando la cantidad de RC adsorbido frente a la cantidad de HDL-MgAl total presente en la heteroestructura (Fig. VI.19), se aprecia el perfil de una isoterma de adsorción donde podemos observar que a partir de aproximadamente 0,3 de fracción másica, la cantidad adsorbida sería una constante llegando a alcanzar un valor máximo, sin llegar sin embargo al valor correspondiente al HDL-MgAl puro.

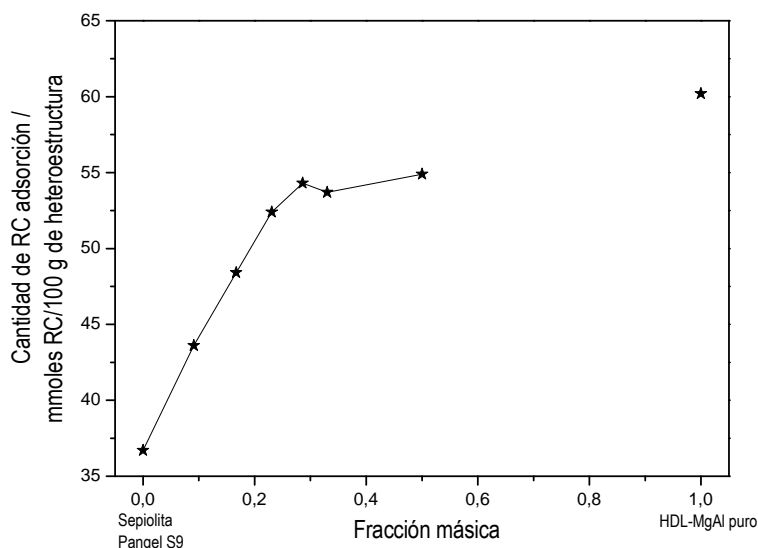


Figura VI. 19. Variación de la cantidad de RC adsorbido frente a la cantidad de HDL-MgAl total presente en las heteroestructuras HDL-MgAl/sepiolita de distinta composición.

La capacidad de adsorción del colorante aniónico llega a alcanzar valores de alrededor de 38 g de RC por 100 g de heteroestructura (54,9 mmoles de RC por 100 g de heteroestructura) en el caso de la heteroestructura HDL-MgAl/sepiolita 1:1, valor que no varía prácticamente cuando dichas muestras son lavadas repetidas veces con agua bidestilada para eliminar moléculas del colorante débilmente retenido por la heteroestructura.

VI.3.3. Generación de nuevas heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita a partir de heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita

Los HDL son frecuentemente empleados como precursores de catalizadores básicos, del tipo óxidos mixtos de interés por ejemplo, en diversos procesos catalíticos (Cavani y col., 1991; Tichit y col., 1995). Este hecho nos ha llevado a explorar la viabilidad de utilizar los HDL presentes en las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita como precursores de óxidos mixtos que podrían quedar soportados sobre sepiolita dando lugar a nuevas heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita de interés, por ejemplo, en aplicaciones catalíticas.

Para conocer la estabilidad térmica de las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita se han obtenido las curvas de análisis térmico, TG y ATD de la heteroestructura HDL-ZnAl/sepiolita 0,5:1 (Fig. VI.20). La curva TG de la heteroestructura HDL-ZnAl/sepiolita 0,5:1 muestra principalmente dos pérdidas de peso entre las temperaturas 20 y 300 °C, y entre 300 y 800 °C. La primera pérdida de peso entre 20 y 150°C se atribuye a la pérdida del agua fisisorbida e interlaminar del material. La segunda pérdida consecutiva ocurrida por debajo de 300°C se asocia a la eliminación de los grupos hidroxilos de la lámina base (Martin y Pinnavaia, 1986; El Malki K., 1991). A temperaturas mayores ocurre una deshidroxilación total y eliminación del cloruro interlaminar. De Roy y col. (de Roy y col., 1992), reportó que la pérdida de cloruros va acompañada durante esta etapa de la liberación de HCl gaseoso en atmósfera de aire. En la curva del ATD se observan efectos endotérmicos con mínimos a 65 y 275 °C asociados a pérdidas de masa por debajo de 100°C y entre 100 y 400°C. El primero de ellos se asigna al proceso endotérmico de pérdida de moléculas de agua absorbidas en la superficie de ambos componentes, mientras que el segundo puede estar relacionado con la liberación de las moléculas de agua interlaminares débilmente fijadas en el HDL y del agua zeolítica de la sepiolita. En esta misma etapa ocurre la transformación del HDL-ZnAl en la fase del óxido mixto Zn-Al. A partir de esta temperatura se va produciendo una pérdida de masa debida a la deshidroxilación de las láminas para generar el ZnO. La espinela (ZnAl_2O_4) comienza a parecer alrededor de 700°C (Kooli y col., 1997), llevándose a cabo la sinterización y formación de las fases ZnO y ZnAl_2O_4 alrededor de 800°C (Puxley y col., 1983).

Para comprobar si es posible generar estas nuevas heteroestructuras, las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita con relaciones 0,3:1, 0,5:1 y 1:1 han sido calcinadas en aire dinámico a 600°C durante 3 horas (velocidad de calentamiento de 10°C/min, flujo de aire 100 l/h) a fin de evitar la transformación de la sepiolita, la formación de la espinela y la sinterización de ambos óxidos (§ 2.5.c). A esta temperatura sólo se detecta la fase cristalina ZnO que es fácilmente identificable por DRX.

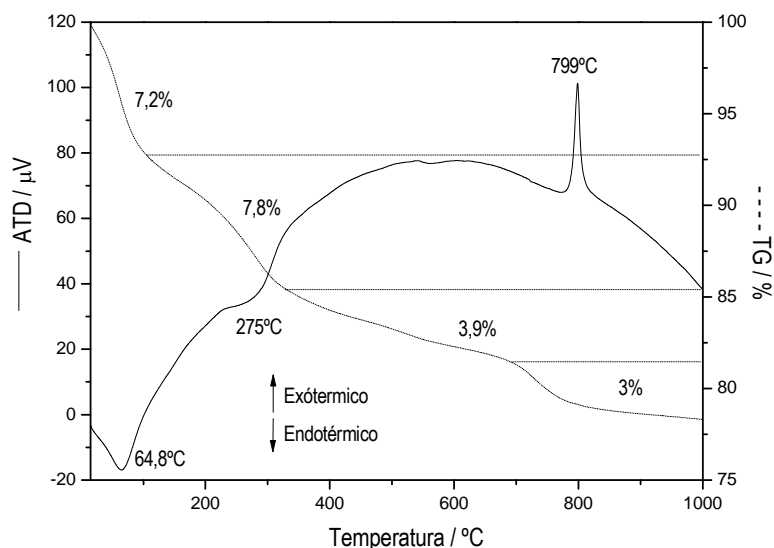


Figura VI. 20. Curva TG y ATD de la heteroestructura HDL-ZnAl/sepiolita 0,5:1 recogida desde temperatura ambiente a 1000°C (10°C/min) en aire dinámico (100 ml/min).

En la figura VI.21 se muestran los difractogramas de la sepiolita de partida y del HDL-ZnAl puro, así como de los productos de calcinación a 600°C de estos dos como la heteroestructura HDL-ZnAl/sepiolita con relación 1:1. Como puede apreciarse, en el caso del HDL-ZnAl calcinado aparecen los picos de reflexión característicos de la fase ZnO (ICSD #154486) con alguna impureza de la fase espinela. En el difractograma de la heteroestructura HDL-ZnAl/sepiolita 1:1 calcinada se observa la presencia de los picos de reflexión pertenecientes a la transformación del HDL-ZnAl en la fase cristalina ZnO y prácticamente no es observable el pico (003) a 0,79 nm, entre otros, asociados al HDL-ZnAl original. Además, se puede observar que al ser calcinada la sepiolita en las mismas condiciones que la heteroestructura HDL-ZnAl/sepiolita 1:1 (600°C, 3 hora en flujo de aire) sufre una deshidratación parcial de su agua zeolítica generándose la fase monohidrata (Serna y col., 1975; Perraki y Orfanoudaki, 2008) que conlleva un cambio estructural considerable en el silicato. Este fenómeno no llega a ocurrir cuando la heteroestructura es calcinada ya que se mantiene el pico de difracción (110) de la sepiolita a 1,19 nm apuntando a la existencia de una red más rígida impidiendo la transformación debido al recubrimiento por HDL-ZnAl de las fibras de sepiolita y a la existencia al menos parcialmente de material injertado en los túneles estructurales.

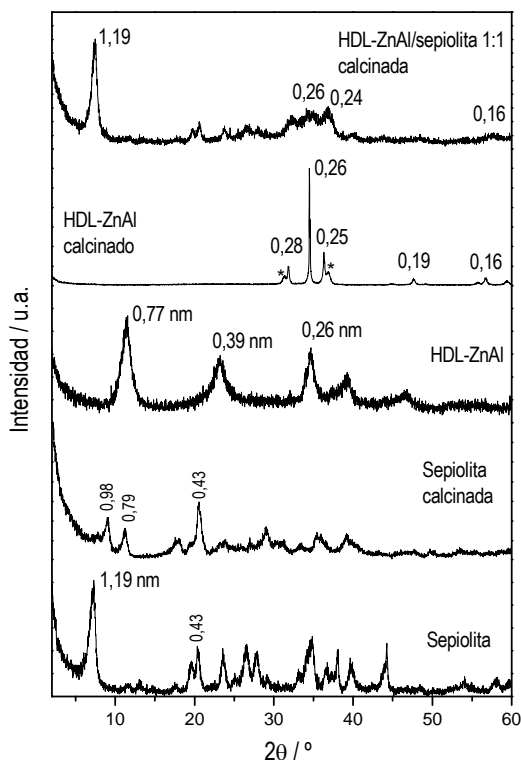


Figura VI. 21. Difractogramas de RX de la sepiolita de partida, del HDL-ZnAl puro y del HDL-ZnAl y de varias heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita calcinadas a 600°C durante 3 horas en flujo de aire. (* Fase espinela)

La morfología y aspecto de las nuevas heteroestructuras óxido mixto/sepiolita formadas han sido analizadas mediante microscopía MEB y MET. En la figura VI.22 se muestran las imágenes MEB de las heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita generadas a partir de las heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita con diferentes proporciones. Comparando estas nuevas heteroestructuras generadas (Fig. VI.22) con sus precursoras (heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita) (Fig. VI.17) se observa claramente la similitud entre ambas, componiéndose también por una asociación de micropartículas laminares con las fibras de sepiolita. Mediante MEB, únicamente se observan diferencias en dichas heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita a mayores aumentos, donde se observa que las micropartículas laminares están formadas a su vez por nanopartículas, características de la generación de óxidos (Fig. VI.22B).

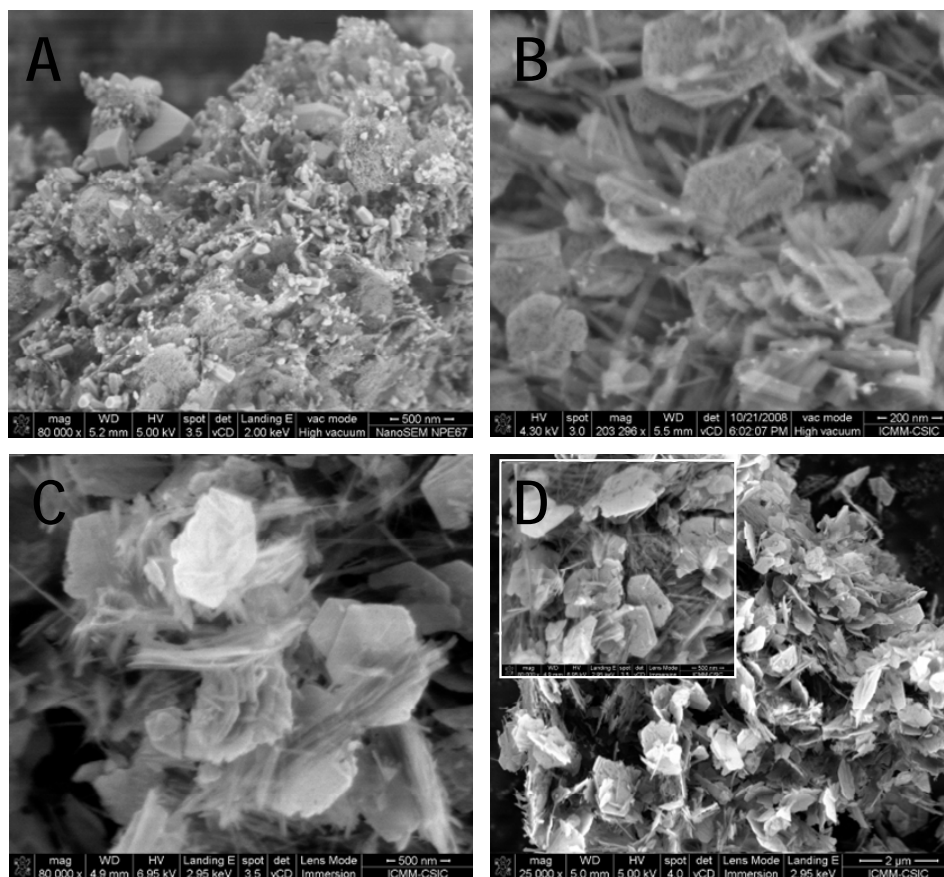


Figura VI. 22. Imágenes de MEB de A) HDL-ZnAl, y de las heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita generadas a partir de la heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita en distintas proporciones B) 0,3:1, C) 0,5:1 y D) 1:1 calcinadas a 600°C durante 3 horas en flujo de aire.

Para conocer mejor el aspecto y morfología de las nanopartículas de óxidos mixtos que componen dichas heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita generadas es necesaria la observación por MET. La figura VI.23 muestra las imágenes MET de estas mismas heteroestructuras, observándose nanopartículas de unos 10 nm recubriendo las fibras de sepiolita. A mayor cantidad de HDL-ZnAl presente en la heteroestructura precursora se aprecia mejor la generación de dichas nanopartículas de óxido sobre las fibras de sepiolita a las cuales se asocia recubriéndolas prácticamente por completo en el caso de las heteroestructuras precursoras con relaciones 0,5:1 y 1:1 (Fig. VI.23C y D).

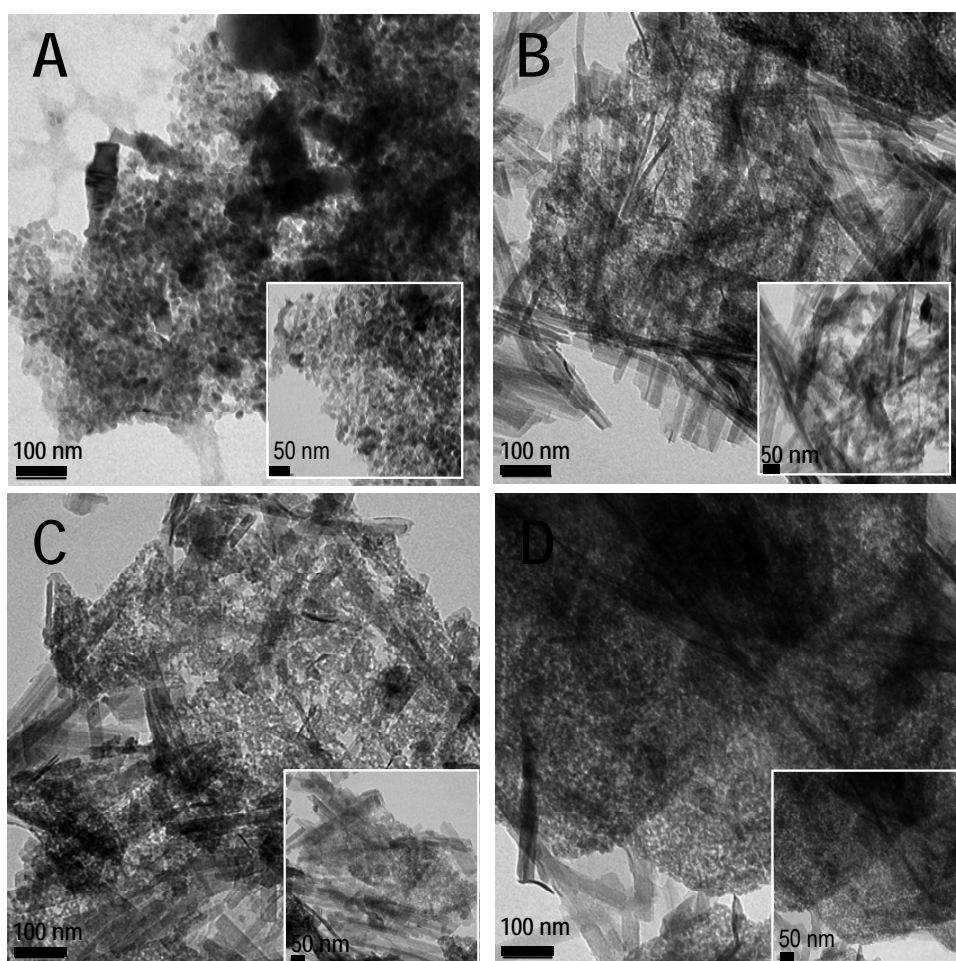


Figura VI. 23. Imágenes de MET de A) HDL-ZnAl, y de las heteroestructuras óxidos mixtos/sepiolita generadas a partir de la heteroestructuras HDL-ZnAl/sepiolita en distintas proporciones B) 0,3:1, C) 0,5:1 y D) 1:1 calcinadas a 600°C durante 3 horas en flujo de aire.

CAPÍTULO VII.

CONCLUSIONES

VII. CONCLUSIONES

Esta Tesis Doctoral sienta las bases para la preparación de nuevos materiales heteroestructurados basados en sepiolita combinada a la escala nanométrica con otros sólidos inorgánicos nano- o micro-paticulados. Estos nuevos materiales muestran características propias de la sepiolita de partida, como pueden ser sus propiedades adsorbentes o de cambio catiónico, junto con las de los sólidos a los que se asocia. Dada la morfología y elevada superficie específica de la sepiolita, ésta actúa como un soporte al que se ensambla nanopartículas de sólidos inorgánicos de diversa naturaleza desde compuestos silícicos hasta hidróxidos dobles laminares, generando sólidos heteroestructurados con nuevas propiedades físico-químicas, entre las que resultan de especial interés las propiedades texturales. La metodología aquí aplicada por primera vez puede ser la base de la preparación de una gran diversidad de nuevos materiales heteroestructurados, no sólo de interés en adsorción y catálisis, sino en aspectos tan diversos como el almacenamiento de energía o el reforzamiento de polímeros.

A continuación, se especifican las conclusiones más relevantes de cada tipo de heteroestructuras desarrollada en este trabajo:

1. Heteroestructuras sílice/sepiolita: es posible controlar la formación de nanopartículas de sílice ancladas sobre la superficie externa de las fibras de sepiolita en función de la naturaleza del tensioactivo asociado al silicato, de la fuente generadora de sílice y de la concentración relativa de ésta frente a la de sepiolita. El procedimiento produce en un primer término materiales híbridos organo-inorgánicos, que pueden ser considerados como organo-heteroestructuras que se forman mediante un proceso sol-gel y que pueden ser posteriormente transformadas por calcinación en las correspondientes heteroestructuras inorgánicas. Los materiales mejor definidos y con propiedades texturales más interesantes son los que se obtienen en la proporción sílice:sepiolita 2:1, a partir de TMOS y sepiolita intercambiada con CTAB.
2. Heteroestructuras zeolita/sepiolita: es posible formar este tipo de heteroestructuras adoptando condiciones de síntesis de las zeolitas capaces de generar éstas como

nanopartículas ya que en las condiciones convencionales de síntesis, las fibras de sepiolita se incorporan en los cristales micrométricos de zeolitas. Se han sintetizado las heteroestructuras nanozeolita ZSM-5/sepiolita, en las que los nanocristales de zeolita poseen un tamaño uniforme, mostrando además una distribución muy homogénea en el ensamblado de ésta con la sepiolita. Se ha comprobado la capacidad de adsorción de estas heteroestructuras, que abren camino a potenciales nuevos catalizadores basados en este tipo de materiales híbridos de naturaleza inorgánica.

3. Heteroestructuras sílice/filosilicato-sepiolita: se ha conseguido ensamblar sepiolita con silicatos laminares como la montmorillonita y la vermiculita, en presencia de sílice generada *in situ* para consolidar la heteroestructuras resultante. El proceso de preparación se puede considerar como una aproximación de tipo “geomimético” ya que los materiales resultantes imitan a ciertas formaciones naturales del tipo de los denominados “cueros de montaña”. Para lograr este ensamblado es necesario utilizar organo-arcillas como materiales de partida y emplear fuentes de sílice del tipo de los alcóxidos de silicio que permiten cementar los dos tipos de arcilla en proporciones variables. Estas organo-heteroestructuras una vez calcinadas dan lugar a heteroestructuras sílice/filosilicato-sepiolita, que son sólidos de elevada porosidad y superficie específica, además de mostrar propiedades de cambio catiónico.
4. Heteroestructuras HDL/sepiolita: por procedimientos de co-precipitación en presencia de sepiolita se ha conseguido sintetizar diversas heteroestructuras basadas en hidróxidos dobles laminares enlazados químicamente sobre la superficie de la sepiolita a través de sus grupos silanoles. El procedimiento se ha aplicado fundamentalmente para la obtención de heteroestructuras con distinta proporción HDL:sepiolita, lo que permite modular propiedades de cambio aniónico/cambio catiónico de la heteroestructuras final. Estas heteroestructuras presentan superficies específicas relativamente elevadas, especialmente en comparación con las de los HDL relacionados. Tiene especial interés la posibilidad de transformar el HDL de la heteroestructuras en nanopartículas de los correspondientes óxidos metálicos que permanecen ensamblados a las fibras de sepiolita, siendo de potencial interés en catálisis y almacenamiento de energía.

BIBLIOGRAFÍA

- Ahlrichs, J. L., Serna, C. y Serratosa, J. M., "Structural Hydroxyls in Sepiolites", *Clays Clay Miner.*, 23, 2, 119-124, 1975.
- Ajot, H., Russman, C., Joly, J. F. y Kessler, H., "Revealing Zeolite Microporosity During Organic Template Removal" en *Studies in Surface Science and Catalysis* (Eds.: J. Rouquerol, F. Rodriguez, K. S. W. Sing y K. K. Unger), Vol. 87, pp. 477-485, Elsevier Science, Amsterdam, 1993.
- Alexandre, M. y Dubois, P., "Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials", *Mater. Sci. Engin. Rep.*, 28, 1-63, 2000.
- Álvarez, A., Agagón, J. J. y Pérez-Castell, R., "A Rheological Grade Sepiolite and Process for its Manufacture", Patente N. 0170299, 1984.
- Álvarez, A., Gavilanes, J. G., del Pozo, A., Olmo, N., Lizarbe, M. A. y Pérez, R., "Clay-Collagen Complexes and Process for Their Obtention", Patente, EP0154741(A2), 1985.
- Álvarez, A., Santarén, J., Perez-Castell, R., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E., Levitz, P. y Fripiat, J. J., "Surfactant Adsorption and Rheological Behavior of Surface-Modified Sepiolite" en *Proceedings of the International Clay Conference, Denver 1985* (Eds.: L. G. Schultz, H. van Olphen y F. A. Mumpton), pp. 370-374, The Clay Mineral Society, Bloomington, IN, 1987.
- Aranda, P., Darder, M., Fernández-Saavedra, R., López-Blanco, M. y Ruiz-Hitzky, E., "Relevance of Polymer- and Biopolymer-clay Nanocomposites in Electrochemical and Electroanalytical Applications", *Thin Solid Films*, 495, 104-112, 2006a.
- Aranda Gallego, P., Salvador Alvarez, R., Ruiz Hitzky, E., Álvarez Berenguer, A., Duch Martínez, I. y de Juan Garcia, F., "*Supported-Phase Indicator System for the Detection of Sulphurated Compounds of the Mercaptan Type and other Molecules with Thiol Groups that Produce Unpleasant Odours*", Patente N. WO2006032719 (A1), 2006b.
- Aranda, P., "Conducting Polymer-Clays and Solid Electrolytes" en *Clay-Based Polymer Nanocomposite* (Eds.: K. A. Carrado y F. Bergaya), Clay Minerals Society Workshop Lectures Series Vol. 14, pp. 173-200, The Clay Minerals Society, Chantilly, Virginia, EEUU, 2007.

- Aranda, P., Kun, R., Martín-Luengo, M. A., Letaïef, S., Dékány, I. y Ruiz-Hitzky, E., "Titania-Sepiolite Nanocomposites Prepared by a Surfactant Templating Colloidal Route", *Chem. Mater.*, 20, 84–91, 2008.
- Argauer, R. J. y Landolt, G. R., "Crystalline Zeolite ZSM-5 and Method of Preparing the Same", Patente N. US 3702886, 1972.
- Auerbach, S. M., Carrado, K.A. y Dutta, P. (Eds.), *Handbook of Layered Materials*, Marcel Dekker, Inc., Nueva York, 2004.
- Aznar, A. J., Casal, B., Ruiz-Hitzky, E., López-Arbeloa, I., López-Arbeloa, F., Santarén, J. y Álvarez, A., "Adsorption of Methylene-Blue on Sepiolite Gels. Spectroscopic and Rheological Studies", *Clay Minerals*, 27, 101-108, 1992.
- Baerlocher, Ch., Meier, W. M. y Olson, D. H. (Eds.), *Atlas of Zeolites Framework Types*, Elsevier, Amsterdam, 2001.
- Bailey, S. W., "Structures of Layer Silicates" en *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-ray Identification* (Eds.: G. W. Brindley y G. Brown), pp. 1-124, Mineralogical Society, Londres, 1980.
- Barrer, R. M. y MacLeod, D. M., "Activation of Montmorillonite by Ion Exchange and Sorption Complexes of Tetra-alkyl Ammonium Montmorillonites", *Trans. Faraday Soc.*, 51, 1290-1300, 1955.
- Barrer, R. M. (Ed.), *Hydrothermal Chemistry of Zeolites*, Academic press, Londres, 1982.
- Barrer, R. M., "Expanded Clay Minerals: a Major Class of Molecular Sieves", *J. Incl. Phenom.*, 4, 109–119, 1986.
- Barrett, E. P., Joyner, L. G. y Halenda, P. P., "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. I. Computations from Nitrogen Isotherms", *J. Am. Chem. Soc.*, 73, 373–380, 1951.
- Barron, P. F. y Frost, R. L., "Solid State ^{29}Si -NMR Examination of the 2:1 Ribbon Magnesium Silicates, Sepiolite and Palygorskite", *Am. Miner.*, 70, 758-766, 1985.
- Belver, C., Aranda, P., Martín-Luengo, M. A., y Ruiz-Hitzky, E., "Silica/Alumina-Clay Nanocomposites from Cloisite Organoclay: Properties as Acid Catalyst", *Chem. Mater.*, 2010 (enviado).

- Biswas, M., y Ray, S. S., "Recent Progress in Synthesis and Evaluation of Polymer-montmorillonite Nanocomposites", *Adv. Polym. Sci.*, 155, 167-221, 2001.
- Bonnet, S., "Synthèse et Caractérisation de Matériaux Hybrides de Type HDL-Porphyrine", *Thèse d'état* de l'Université Blaise Pascal, 1997.
- Bouzaida, I., Ferronato, C., Chovelon, J. M., Rammah, M. E. y Herrmann, J. M. J., "Heterogeneous Photocatalytic Degradation of the Anthraquinonic Dye, Acid Blue 25 (AB25): a Kinetic Approach", *Photochem. Photobiol. A*, 168, 23-30, 2004.
- Brauner, K. y Preisinger, A., "Structure of Sepiolite", *Miner. Petr. Mitt.*, 6, 120-140, 1956.
- Brigatti, M. F., Galán, E. y Theng, B. K. G., "Structures and Mineralogy of Clay Minerals" en *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science* (Eds.: F. Bergaya, B. K. G. Theng y G. Lagaly), Vol. 1, pp. 19-86, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- Brindley, G. W. y Sempels, R.E., "Preparation and Properties of Some Hydroxy-Aluminium Beidellites", *Clay Minerals*, 12, 229-236, 1977.
- Brinker, C. J. y Scherer, G. W., *Sol-Gel Science: the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press, INC, San Diego, 1990.
- Brunauer, S., Emmett, P. H. y Teller, E., "Adsorption of Gasses in Multimolecular Layers", *J. Am. Chem. Soc.*, 60, 309-319, 1938.
- Brunauer, S., Deming, L. S., Deming, D. M. y Teller, E., "On a Theory of the Van der Waals Adsorption of Gases", *J. Am. Chem. Soc.*, 62, 1723-1732, 1940.
- Burch, R. (Ed.), "Pillared Clays" en *Catalysis Today*, Special Issue, pp. 185-367, Elsevier, Amsterdam, 1988.
- Burley, J. y Clifford, P., Society of Plastics Engineering, Vinyltec Conference, EEUU, 2003.
- Calza, P., Minero, C., Hiskia, A., Papaconstantinou, E. y Pelizzetti, E., "Photocatalytic Transformations of CCl₃Br, CBr₃F, CHCl₂Br and CH₂BrCl in Aerobic and Anaerobic Conditions", *Appl. Catal. B*, 29, 23-34, 2001.
- Cambor, M. A., Corma, A. y Valencia, S., "Characterization of Nanocrystalline Zeolite Beta", *Microp. Mesop. Mater.*, 25, 57-74, 1998.
- Cambor, M. A. y Hong, S. B., "Synthetic Silicate Zeolites: Diverse Materials Accessible Through Geoinspiration" en *Porous Materials* (Eds.: D. W. Bruce, D. O'Hare y R. I.

- Walton), Inorganic Materials Series, vol. 4, pp. 263-323, Wiley, Chichester, 2010 (en prensa).
- Carrado, K. A., "Synthetic Organo- and Polymer-Clays: Preparation, Characterization, and Materials Applications", *App. Clay Sci.*, 17, 1-23, 2000.
 - Cavallo, G. J., "X-Ray Investigation of "Mountain Leather"", *Can. Mineral.*, 27, 237-239, 1989.
 - Cavani, F., Trifiro, F. y Vaccari, A., "Hydrotalcite-Type Anionic Clays: Preparation, Properties and Applications", *Catal. Today*, 11, 173-301, 1991.
 - Chuan, X.-Y., Hirano, M. y Inagaki, M., "Preparation and Photocatalytic Performance of Anatase-Mounted Natural Porous Silica, Pumice, by Hydrolysis Under Hydrothermal Conditions", *Appl. Catal. B*, 51, 255-260, 2004.
 - Clearfield, A., "Preparation of Pillared Clays and Their Catalytic Properties" en *Advances in Catalysts and Nanostructured Materials. Modern Synthetic Methods* (Ed.: W. R. Moser), pp. 345-394, Academic Press, San Diego, 1996.
 - Clearfield, A., "Organically Pillared Micro- and Mesoporous Materials", *Chem. Mater.*, 10, 2801-2810, 1998.
 - Cool, P. y Vansant, E. F., "Pillared Clays: Preparation, Characterization and Applications" en *Molecular Sieves-Science and Technology, Vol. 1, Synthesis* (Eds.: H. G. Karge y J. Weitkamp), pp. 265-288, Springer-Verlag, Berlin, 1998.
 - Corma, A., Fornés, V., Martín Aranda, R. M. y Rey, V., "Determination of Base Properties of Hydrotalcites: Condensation of Benzaldehyde with Ethyl Acetoacetate", *J. Catal.*, 134, 58-65, 1992.
 - Darder, M., Colilla, M. y Ruiz-Hitzky, E., "Chitosan-Clay Nanocomposites: Application as Electrochemical Sensors", *Appl. Clay Sci.*, 28, 199-208, 2005.
 - Darder, M., Amarelis, P., Aranda, P., Ruiz-Hitzky, E. y Van Damme, H., "Clay-Gelatin Hybrid Gels. Structure and Mechanical Properties", *Clay Sci.*, 12, 46-51, 2006a.
 - Darder M., Lopez-Blanco, M., Aranda, P., Aznar, A. J., Bravo, J., y Ruiz-Hitzky, E., "Microfibrinous Chitosan-Sepiolite Nanocomposites", *Chem. Mater.*, 18, 1602-1610, 2006b.
 - Davis, M. E. Research Group, "*Molecular Sieve Synthesis*", Chemical Engineering, California Institute of Technology, Pasadena, CA, 1993.

- de Boer, J. H., Lippens, B. C., Linsen, B. G., Broekhoff, J. C. P., van den Heuvel, A. y Osinga, Th. J., "Thet-curve of multimolecular N₂-adsorption", *J. Colloid. Interface Sci.*, 21, 405-414, 1966.
- de Roy, A., "*Synthèse et Caractérisation de Composés de Type Hydrotalcite. Mesure de la Conductivité Ionique*", Thèse d'état de l'Université Blaise Pascal, 1990.
- de Roy, A., Forano, C., El Malki, K. y Besse, J.-P., "Anionic clays: Trends in Pillaring Chemistry" en *Expanded Clays and Other Microporous Solids* (Eds.: M. L. Ocelli y H. Robson), pp. 108-169, Van Nostrand Reinhold, Nueva York, 1992.
- de Roy, A., Forano, C. y Besse, J. P., "Layered Double Hydroxides: Synthesis and the Post-Synthesis Modification" en *Layered Double Hydroxides: Present and Future* (Ed.: V. Rives), pp. 1-39, Nova Science Publishers, Nueva York, 2006.
- Dessau, R. M., Schmitt, K. D., Kerr, G. T., Woolery, G. L. y Alemany, L. B., "On the Presence of Internal Silanol Groups in ZSM-5 and the Annealing of These Sites by Steaming", *J. Catal.*, 104, 484-489, 1987.
- Ding, Z., Zhu, H. Y., Greenfield, P. F. y Lu, G. Q., "Characterization of Pore Structure and Coordination of Titanium in TiO₂ and SiO₂-TiO₂ Sol-Pillared Clays", *J. Colloid Interface Sci.*, 238, 267-272, 2001.
- El Malki, K., "*Synthèse et Caractérisation des Nouveaux Hydroxides Doubles Lamellaires. Etude des Échange Anioniques et de la Réticulation. Etude des Propriétés Électriques et Magnétiques*", Ph.D. thesis. Aubière, France, Université Blaise Pascal, 1991.
- Esquivel, E. V., Murra, L. E. T., Lopeza, M. I. y Goodellb, P. C., "TEM Observations of a 30 Million Year Old Mountain Leather Nanofiber Mineral Composite", *Materials Characterization*, 54, 458-465, 2005.
- Esteban-Cubillo, A., Tulliani J-M., Pecharromán C. y Moya, J. S., "Iron-Oxide Nanoparticles Supported on Sepiolite as a Novel Humidity Sensor", *J. Eur. Ceramic Society*, 27, 1983-1989, 2007.
- Esteban-Cubillo, A., Moya, J. S., Pecharromán, C., Fernández Lozano, J. F., Pina Zapardiel, R. y Jiménez Reinoso, J., "*Esmalte Cerámico con Brillo Metálico, Procedimiento de Obtención y Aplicación*", Patente N. ESP200701612 y PCTES2008070107, 2008.

- Fahey, J. J., Ross, M. y Axelrod, J. M., "Loughlinite, a New Hydrous Sodium Magnesium Silicate", *American Mineralogist*, 45, 270-281, 1960.
- Farfan-Torres, E. M. y Grange, P., "Pillared Clays", *J. Chim. Phys.*, 87, 1547-1560, 1990.
- Fernandes, F. M., Ruiz, A.I., Darder, M., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E., "Gelatin-Clay Bio-Nanocomposites: Structural and Functional Properties as Advanced Materials", *J. Nanosc. Nanotech.*, 9, 221-229, 2009.
- Fernández, J., Kiwi, J., Baeza, J., Freer, J., Lizama, C. y Mansilla, H. D., "Orange II Photocatalysis on Immobilized TiO₂. Effect of the pH and H₂O₂", *Appl. Catal. B*, 48, 205-211, 2004.
- Fernández-Saavedra, R., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E., "Templated Synthesis of Carbon Nanofibers from Polyacrylonitrile Using Sepiolite", *Adv. Funct. Mater.*, 14, 77-82, 2004.
- Fernández-Saavedra, R., Aranda, P., Karrado, K. A., Sandí, G., Seifert, S. y Ruiz-Hitzky, E., "Template Synthesis of Nanostructured Carbonaceous Materials for Application in Electrochemical Devices", *Current Nanosci.* 5, 506-513, 2009.
- Fetter, G., Olguín, M. T., Bosch, P., Lara, V. y Bulbulian, S., "¹³¹I-Sorption from Aqueous Solutions by Nitrated Hydrotalcites", *J. Radioanal. and Nucl. Chem.*, 241, 595-599, 1999.
- Figueras, F., "Pillared Clays as Catalysts", *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 30, 457-499, 1988.
- Flanigen, E. M., "Structural Analysis by IR Spectroscopy" en "*Zeolite Chemistry and Catalysis*" (Ed.: J. A. Rabo), vol. 171, pp. 80-117, ACS Monograph, American Chemical Society, Washington, 1976.
- Flanigen, E. M., Bennett, J. M., Grose, R. W., Cohen, J. P., Patton, R. L. y Kirchner, R. M., "Silicate, a New Hydrophobic Crystalline Silica Molecular Sieve", *Nature*, 271, 512-516, 1978.
- Franchini, E., Galy, J. y Gérard, J.-F., "Sepiolite-Based Epoxy Nanocomposites : Relation Between Processing Rheology, and Morphology", *J. Colloid Interface Sci.*, 329, 38-47, 2009.
- Fripiat, J. J., "Pillared Clays" en *Handbook of Heterogeneous Catalysis* (Eds.: G. Ertl, H. Knözinger, y J. Weitkamp), pp. 387-403, Wiley-VCH, Weinheim, 1997.
- Frost, L. R., Locos, O. B., Ruan, H. y Klopogge, J. T., "Near-Infrared and Mid-Infrared Spectroscopic Study of Sepiolites and Palygorskites", *Vib. Spectrosc.*, 27, 1-13, 2001.

- Galarneau, A., Barodawalla, A., y Pinnavaia, T. J., "Porous Clay Heterostructures Formed by Gallery-Templated Synthesis", *Nature*, 373, 529–53, 1995.
- Gil, A., Gandia, L. M. y Vicente, M. A., "Recent Advances in the Synthesis and Catalytic Applications of Pillared Clays", *Catalysis Reviews: Sci. and Eng.*, 42, 145–212, 2000.
- Gómez-Avilés, A., Darder, M., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E., "Functionalized Carbon-Silicates from Caramel-Sepiolite Nanocomposites", *Angew. Chem. Int. Ed.*, 46, 923-925, 2007.
- Gómez-Avilés, A., Darder, M., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E., "Multifunctional Materials Based on Graphene-like/Sepiolite Nanocomposites", *Appl. Clay Sci.*, 47, 203-211, 2010.
- Gómez-Romero, P., "Hybrid Organic-Inorganic Materials in Search of Synergic Activity", *Adv. Mater.*, 13, 163-174, 2001.
- Gómez-Romero, P. y Sánchez, C. (Eds.), "*Functional Hybrid Materials*", Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania, 2004.
- Gregg, S. J. y Sing, K. S. W., "The Physical Adsorption of Gases by Nonporous Solids: the Type II Isotherms" en *Adsorption, Surface Area and Porosity*, pp. 41-110, Academic Press, Londres, 1982a.
- Gregg, S. J. y Sing, K. S. W., "The Physical Adsorption of Gases by Nonporous Solids: the Type I Isotherms" en *Adsorption, Surface Area and Porosity*, pp. 195-247, Academic Press, Londres, 1982b.
- Han, H., Seo, G., Yoo, Y. y Park, G., "Zeolite-Hydrotalcite Composite Catalyst, which is Produced by Preparing a Zeolite Stock Solution and a Hydrotalcite Stock Solution; and Mixing the Stock Solutions to Conduct a Hydrothermal Reaction, Useful for Storing Nitrogen Oxides", Patente N. WO2008066275-A1, KR827788-B1, 2008.
- Harkins, W. D. y Jura, G., "Surfaces of Solids. XIII. A Vapor Adsorption Method for the Determination of the Area of a Solid without the Assumption of a Molecular Area, and the Areas Occupied by Nitrogen and Other Molecules on the Surface of a Solid", *J. Am. Chem. Soc.*, 66, 1366-1373, 1944.
- Hayner, R. E., "Wax, Sulfonate, Dispersing Oil, Sepiolite Clay Compositions for Protective Soft Coating", Patente N. 4842903, 1989.

- Herrmann, J. M., Matos, J., Disdier, J., Guillard, C., Laine, J., Malato, S. y Blanco, J., "Solar Photocatalytic Degradation of 4-chlorophenol Using the Synergistic Effect Between Titania and Activated Carbon in Aqueous Suspension", *Catal. Today*, 54, 255-265, 1999.
- Hofmann, U., Endell, K. y Wilm, D., "Kristallstruktur und Quellung von Montmorillonit", *Z. Kristallogr.*, 86, 340-348, 1933.
- Horvath, G. y Kawazoe, K., "Method for the Calculation of Effective Pore Size Distribution in Molecular Sieve Carbon", *J. Chem. Eng. Japan*, 16, 470-475, 1983.
- Inacio, J., Taviot-Guého, C., Forano, C. y Besse, J. P., "Adsorption of MCPA Pesticide by MgAl-Layered Double Hydroxides", *Appl. Clay Sci.*, 18, 255-264, 2001.
- Inagaki, S., Fukushima, Y. y Miyata M., "Inclusion Polymerization of Isoprene in the Channels of Sepiolita", *Res. Chem. Intermed.*, 21, 167-180, 1995.
- Justo, A., Maqueda, C. y Pérez-Rodríguez, J. L., "Estudio Químico de Vermiculitas de Andalucía y Badajoz", *Bol. Soc. Esp. Min.*, 9, 123-129, 1986.
- Kannan, S., Velu, V., Ramkumar, V. y Swamy, C. S., "Synthesis and Physiochemical Properties of Cobalto Aluminium Hydrotalcites", *J. Mater. Sci.*, 30, 1462-1468, 1995.
- Klinowski, J., Carpenter, T. A. y Thomas, J. M., "The Origin of ^{29}Si Spin-lattice Relaxation in Zeolites: A Means of Rapid Acquisition of NMR Spectra and of Probing Internal Sites in Microporous Catalysts", *J. Chem. Soc, Chem. Commun.*, 956-958, 1986.
- Klopogge, J. T., "Synthesis of Smectites and Porous Pillared Clay Catalysts: a Review", *J. Porous Mater.* 5, 5-41, 1998.
- Koller, H., Lobo, R. F., Burkett, S. L. y Davis, M. E., "SiO \cdots HOSi Hydrogen Bonds in As-Synthesized High-Silica Zeolites", *J. Phys. Chem.*, 99, 12588-12596, 1995.
- Komori, Y. y Kuroda, K., "Layered Silicate-Polymer Intercalation Compounds" en *Polymer-Clay Nanocomposites* (Eds.: T. J. Pinnavaia y G. W. Beall), pp. 3-18, John Wiley & Sons, West Sussex, 2000.
- Kooli, F., Depège, C., Ennaqadi, A., de Roy, A. y Besse, J. P., "Rehydration of Zn-Al Layered Double Hydroxides", *Clays Clay Miner.*, 45, 92-98, 1997.

- Kragten, D. D., Fedeyko, J. M., Sawant, K. R., Rimer, J. D., Valachos, D. G. y Lobo, R. F., "Structure of the Silica Phase Extracted from Silica/(TPA)OH Solutions Containing Nanoparticles", *J. Phys. Chem.B*, 107, 10006-10016, 2003.
- Kuang, W., Facey, G. A., Detellier, C., Casal, B., Serratosa, J. M. y Ruiz-Hitzky, E., "Nanostructured Hybrid Materials Formed by Sequestration of Pyridine Molecules in the Tunnels of Sepiolite", *Chem. Mater.*, 15, 4956-4967, 2003.
- Kun, R., Szekeres, M. y Dékány, I., "Photooxidation of Dichloroacetic Acid Controlled by pH-stat Technique Using TiO₂/layer Silicate Nanocomposites", *Appl. Catal. B*, 68, 49-58, 2006.
- Lagaly, G. y Beneke, K., "Intercalation and Ex-Change Reactions of Clay Minerals and Non-Clay Layer Compounds", *Colloid Polym. Sci.* 269, 1198-1211, 1991.
- Lagaly, G. y Pinnavaia, T. J. (Eds.), "Clay Mineral-Polymer Nanocomposites", *Appl. Clay Sci., Special Issue*, 15, 1-303, 1999.
- Lagaly, G., "Colloid Clay Science" en *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science*, Vol. 1 (Eds. Faïza Bergaya, B. K. G. Theng y G. Lagaly), pp. 141-245, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- Lambert, J. F. y Poncelet, G., "Acidity in Pillared Clays: Origin and Catalytic Manifestations", *Topics Catal.*, 4, 43-56, 1997.
- Lee, J. H., Nam, H. J., Rhee, S. W. y Jung, D.-Y., "Hybrid Assembly of Layered Double Hydroxide Nanocrystals with Inorganic, Polymeric and Biomaterials from Micro- to Nanometer Scales", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 5573-5578, 2008.
- Leroux, F. y Besse, J.-P., "Polymer Interleaved Layered Double Hydroxides: A New Emerging Class of Nanocomposites", *Chem. Mater.*, 13, 3507-3515, 2001.
- Leroux, F. y Taviot-Gueho, C. "Fine Tuning Between Organic and Inorganic Host Structure: New Trends in Layered Double Hydroxide Hybrid Assemblies", *J. Mater. Chem.* 15, 3628-3642, 2005.
- Leroux, F., Raymundo-Piñero, E., Nedelec, J. M. y Béguin F., "Textural and Electrochemical Properties of Carbon Replica Obtained from Styryl Organo-Modified Layered Double Hydroxide", *J. Mater. Chem.*, 16, 2074-2081, 2006.

- Letaïef, S. y Ruiz-Hitzky, E., "Silica-Clay Nanocomposites", *Chem. Commun.* 2996-2997, 2003.
- Letaïef, S., Martín-Luengo, M. A., Aranda, P. y Ruiz-Hitzky, E., "A Colloidal Route for Delamination of Layered Solids: Novel Porous-Clay Nanocomposite", *Adv. Funct. Mater.* 16, 401-409, 2006.
- Li, F. y Duan, X., "Applications of Layered Double Hydroxides", en *Layered Double Hydroxides. Structure and Bonding* (Eds.: X. Duan y D.G. Evans), 119, pp. 193-223, Springer, Berlin, 2006.
- Li, H.-X., Cambor, M. A. y Davis, M. E., "Synthesis of Zeolites Using Organosilicon Compounds as Structure-Directing Agents", *Microp. Mater.* 3, 117-121, 1994.
- Llewellyn, P. L., Coulomb, J.-P., Grillet, Y., Patarin, J., Andre, G. y Rouquerol, J., "Adsorption by MFI-Type Zeolites Examined by Isothermal Microcalorimetry and Neutron Diffraction. 2. Nitrogen and Carbon Monoxide", *Langmuir*, 9, 1852-1856, 1993.
- Lippens, B. C. y de Boer, J. H., "Studies on Pores Systems in Catalysis. V. The t Method", *J. Catal.* 4, 319-323, 1965.
- Lippens, B.C., Linsen, B.G. y de Boer, J.H., "Studies on Pore Systems in Catalysts. 1. The Adsorption of Nitrogen-Apparatus and Calculation", *J. Catal.* 3, 32-37, 1964.
- Loewenstein, W., "The Distribution of Aluminium in the Tetrahedral of Silicates and Aluminates", *Am. Mineral*, 39, 92-96, 1954.
- Luckham P. F. y Rossi S., "The Colloidal and Rheological Properties of Bentonite Suspensions", *Adv. Colloid. Interfac.* 82, 43-92, 1999.
- Mackenzie, K. J. D., Meinhald, R. H., Sherriff, B. L. y Xu, Z. J., "Al-27 and Mg-25 Solid-State Magic-Angle-Spinning Nuclear-Magnetic-Resonance Study of Hydrotalcite and its Thermal-Decomposition Sequence", *J. Mater. Chem.* 3, 1263-1269, 1993.
- Manova, E., Aranda, P., Martín-Luengo, M. A., Letaïef, S. y Ruiz-Hitzky, E., "New Titania-Clay Nanostructured Porous Materials", *Microp. Mesop. Mater.* 131, 252-260, 2010.
- Martin K. J. y Pinnavaia T. J., "Halide Ion Reactivity in Layered Double Hydroxides as Supported Anionic Reagents", *J. Am. Chem. Soc.* 108, 541-542, 1986.

- Mateo, E., Paniagua, A., Güell, C., Coronas, J. y Santamaría, J., "Study on Template Removal from Silicalite-1 Giant Crystals", *Materials Research Bulletin*, 44, 1280–1287, 2009.
- McCabe, R. W., "Clay Chemistry" en *Inorganic Materials* (Eds.: D. W. Bruce y D. O'Hare), pp. 313-376, John Wiley & Sons, Chichester, 1996.
- Milton, R. M., "Molecular Sieves Adsorbents", Patente N. US 2882243, 1959.
- Mitchell, I. V. (Ed.), *Pillared Layered Structure: Current Trends and Applications*, Elsevier Applied Science, Londres, 1990.
- Miyata, S., "The Syntheses of Hydrotalcite-Like Compounds and Their Structures and Physico-Chemical Properties I: The Systems $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-NO}_3^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$, $\text{Mg}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-ClO}_4^-$, $\text{Ni}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ and $\text{Zn}^{2+}\text{-Al}^{3+}\text{-Cl}^-$ ", *Clays Clay Miner.* 23, 369-375, 1975.
- Miyata, S., "Physico-Chemical Properties of Synthetic Hydrotalcites in Relation to Composition", *Clays Clay Miner.* 28, 50-56, 1980.
- Miyata, S., "Anion-Exchange Properties of Hydrotalcite-Like Compounds", *Clays Clay Miner.* 31, 305-311, 1983.
- Moenke, H. H., "Silica, the Three-Dimensional Silicates, Borosilicates and Beryllium Silicates" en *The Infrared Spectra of Minerals* (Ed.: V. C. Farmer), pp. 365-382, The Mineralogical Society, Novak A, Londres, 1974.
- Mogyorósi, K., Dékány, I. y Fendler, J. H., "Preparation and Characterization of Clay Mineral Intercalated Titanium Dioxide Nanoparticles", *Langmuir*, 19, 2938-2946, 2003.
- Mortland, M. M. y Berkheiser, V., "Triethylene Diamine-Clay Complexes as Matrices for Adsorption and Catalytic Reactions", *Clays Clay Miner.* 24, 60–63, 1976.
- Moya, J. S., Pecharromán, C., Santarén, J., Limpo, F. J., Aguilar, E. y Álvarez, A., "Procedimiento para Preparar Nanopartículas Metálicas, y Materiales Obtenidos por el Procedimiento", Patente N. ES2229940E1 y PCTWO2005/035124, 2005.
- Muneer, M. y Bahnmann, D., "Semiconductor-Mediated Photocatalyzed Degradation of Two Selected Pesticide Derivatives, Terbacil and 2,4,5-tribromoimidazole, in Aqueous Suspensión", *Appl. Catal. B*, 36, 95-111, 2002.

- Nagaoka, S., Hamasaki, Y., Ishihara, S.-I., Nagata, M., Lio, K., Nagasawa, C. y Ihara, H., "Preparation of Carbon/TiO₂ Microsphere Composites from Cellulose/TiO₂ Microsphere Composites and Their Evaluation", *J. Mol. Catal. A Chem.* 177, 255-263, 2002.
- Nalwa, H. S., *Handbook of Organic-Inorganic Hybrid Materials and Nanocomposites*, American Scientific Publishers, Japón, 2003.
- Nohales, A., Solar, L., Porcar, I., Vallo, C. I. y Gómez, C. M., "Morphology, Flexural, and Thermal Properties of Sepiolite Modified Epoxy Resins with Different Curing Agents", *Eur. Polym. J.* 42, 3093-3101, 2006.
- Occelli, M. L., "Studies in Surface Science and Catalysis" en *Keynotes in Energy-Related Catalysis* (Ed.: S. Kaliaguine), Vol. 35, pp. 101-137, Elsevier Science, Amsterdam, 1988.
- Olmo, N., del Pozo, A. M., Lizarbe, M. A., y Gavilanes, J. G., "Interaction of Type-I Collagen with Sepiolite (Magnesium-Silicate)", *Coll. Relat. Res.* 5, 9-16, 1985.
- Olmo, N., Turnay, J., Herrera, J. I., Gavilanes, J. G., y Lizarbe, M. A., "Kinetics of in Vivo Degradation of Sepiolite-Collagen Complexes: Effect of Glutaraldehyde Treatment", *J. Biomed. Mater. Res.* 30, 77-84, 1996.
- Ohtsuka, K., "Preparation and Properties of Two-Dimensional Microporous Pillared Interlayered Solids", *Chem. Mater.* 9, 2039-2050, 1997.
- Ozin, G. A., "Nanochemistry-Synthesis in Diminishing Dimensions", *Adv. Mater.* 4, 612-649, 1992.
- Ozin, G. A. y Arsenault A. C. (Eds.), *Nanochemistry: a Chemical Approach to Nanomaterials*, RSC Publishing, Cambridge, 2005.
- Pecharromán, C., Esteban-Cubillo, A., Montero, I., Moya, J. S., Aguilar, E., Santarén, J. y Alvarez, A., "Monodisperse and Corrosion-Resistant Metallic Nanoparticles Embedded into Sepiolite Particles for Optical and Magnetic Applications", *J. Am. Ceram. Soc.* 89, 3043-3049, 2006.
- Perraki, T. y Orfanoudaki, A., "Study of Raw and Thermally Treated Sepiolite from the Mantoudi Area, Euboea, Greece X-ray Diffraction, TG/DTG/DTA and FTIR Investigations", *J. Therm. Anal. Calorim.* 91, 589-593, 2008.
- Persson, A. E., Schoeman, B. J., Sterte, J. y Otterstedt, J.-E., "The Synthesis of Discrete Colloidal Particles of TPA-Silicate-1", *Zeolites*, 14, 557-567, 1994.

- Petridis, D., "Pillared clays" en *Nanophase Materials: Synthesis-Properties-Applications* (Eds.: G. C. Hadjipanayis y R. W. Siegel), NATO ASI Series Vol. 260, pp. 747-756, Kluwer Academic, Dordrecht, 1994.
- Pinnavaia, T. J., "Intercalated Clay Catalysts", *Science*, 220, 365-371, 1983.
- Pinnavaia, T. J., "Preparation and Properties of Pillared and Delaminated Clay Catalysts" en *Heterogeneous Catalysis* (Ed.: B.L. Shapiro), pp. 142-164, Texas A&M University Press, College Station, 1984.
- Pinnavaia T. J., Tzou M-S., Landau S. D. y Raythatha R. H., "On the Pillaring and Delamination of Smectite Clay Catalysts by Polyoxo Cations of Aluminum", *J. Mol. Catal.* 27, 195-212, 1984.
- Pinnavaia, T. J., "Nanoporous Layered Materials" en *Materials Chemistry: An Emerging Discipline* (Eds.: L. V. Interrante, L. A. Caspar, y A. B. Ellis), Advances in Chemistry Series, Vol. 245, pp. 283-298, ACS, Washington, DC, 1995.
- Pinnavaia, T. J. y Beall, G. W. (Eds.), *Polymer-Clay Nanocomposites*, John Wiley & Sons, West Sussex, 2000.
- Puxley, D. C., Kitchener, I. J., Komodromos, C. y Parkyns, N. D., "The Effect Of Preparation Method Upon The Structures, Stability And Metal/Support Interactions In Nickel/Alumina Catalysts" en *Preparation of Catalysts III - Scientific Bases for the Preparation of Heterogeneous Catalysts* (Eds.: G. Poncelet, P. Grange y P. A. Jacobs), Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 16, pp. 237-269, Elsevier Science, Amsterdam, 1983.
- Ravishanker, R., Kirschhock, C., Schoeman, B. J., Vanoppen, P. Grobet, P. J. Storck, S., Maier, W. F., Martens, J. A., De Schryver, F. C. y Jacobs, P. J., "Physicochemical Characterization of Silicalite-1 Nanophase Material", *J. Phys. Chem. B*, 102, 2633-2639, 1998.
- Reddy, E. P., Davydov, L. y Smirniotis, P., "TiO₂-loaded Zeolites and Mesoporous Materials in the Sonophotocatalytic Decomposition of Aqueous Organic Pollutants: the Role of the Support", *Appl. Catal. B*, 42, 1-11, 2003.
- Rives, V. y Ulibarri, M. A., "Layered Double Hydroxides (LDH) Intercalated with Metal Coordination-Compounds and Oxometalates", *Coord. Chem. Rev.* 181, 61-120, 1999.

- Rives, V. (Ed), *Layered Double Hydroxides: Present and Future*, Nova Science Publishers, Nueva York, 2001.
- Rouquerol, F., Rouquerol, J., y Sing, K. (Eds.), *Adsorption by Powders and Porous Solids Principles, Methodology and Applications*, Academic Press, Londres, 1999.
- Ruiz-Hitzky, E., "Contribution à l'étude des Réactions de Greffage de Groupements Organiques sur les Surfaces Minérales. Greffage de la Sépiolite", Tesis Doctoral, Université Catholique de Louvain, Bélgica, 1974.
- Ruiz-Hitzky, E. y Fripiat, J. J., "Organic Derivatives of Silicates.3.Vinyl Derivative of Sepiolite", *Bull. Soc. Chim. Fr.* 1341-1348, 1976.
- Ruiz-Hitzky, E., "Génie Cristallin dans les Solides Organo-Minéraux", *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Inc. Nonlin. Opt.* 161, 433-452, 1988.
- Ruiz-Hitzky, E. y Aranda, P., "Confinement of Conducting Polymers into Inorganic Solids", *An. Quim. Int. Ed.* 93, 197-212, 1997.
- Ruiz-Hitzky, E. y Aranda, P., "Electroactive Polymers Intercalated in Clays and Related Solids" en *Polymer-Clay Nanocomposites* (Eds. : T. J. Pinnavaia y A. G. Beall), pp. 19-46, John Wiley & Sons, Nueva York, 2000.
- Ruiz-Hitzky, E., "Molecular Access to Intracrystalline Tunnels of Sepiolite", *J. Mater. Chem.* 11, 86-91, 2001.
- Ruiz-Hitzky, E., "Functionalizing Inorganic Solids: Towards Organic-Inorganic Nanostructured Materials for Intelligent and Bioinspired Systems", *Chem. Rec.* 3, 88-100, 2003.
- Ruiz-Hitzky, E., "Organic-Inorganic Materials: from Intercalation Chemistry to Devices" en *Functional Hybrid Materials* (Eds.: P. Gómez-Romero y C. Sánchez), pp. 15-49, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania, 2004.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. y Serratos, J. M., "Clay-Organic Interactions: Organoclay Complexes and Polymer-Clay Nanocomposites" en *Handbook of Layered Materials* (Eds.: S. Aucherbach, K. A. Carrado y P. Dutta), pp. 91-154, Marcel Dekker, Nueva York, 2004.
- Ruiz-Hitzky, E., Darder, M. y Aranda, P., "Functional Biopolymer Nanocomposites Based on Layered Solids", *J. Mater. Chem.* 15, 3650-3662, 2005.

- Ruiz-Hitzky, E. y Van Meerbeeck, A., "Clay Mineral and Organoclay-Polymer Nanocomposites" en *Handbook of Clay Science. Developments in Clay Science* (Eds.: F. Bergaya, B. K. G. Theng y G. Lagaly), pp. 583-621, Elsevier, Amsterdam, 2006.
- Ruiz Hitzky, E., Aranda, P. y Gómez-Avilés, A., "Micro- and Nano-Structured Composite Materials Based on Lamellar Double Hydroxides of Hydrotalcite Type and Silicates of the Clay Family", Patente, N. WO2010072870, 2008.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. y Darder, M., "Polymer- and Biopolymer-Layered Solid Nanocomposites: Organic-Inorganic Assembling in Two-Dimensional Hybrid Systems" en *Bottom-Up Nanofabrication: Supramolecules, Self-Assemblies, and Organized Film* (Eds.: K. Ariga y H.S. Nalwa), pp. 39-76, American Sci. Pub., Stevenson Ranch, CA, EEUU, 2009a.
- Ruiz Hitzky, E., Aranda, P., Darder, M., Fernandes, F. M. y Santos Matos, C. R., "Espumas Rígidas de Tipo Composites Basadas en Biopolímeros Combinados con Arcillas Fibras y su Método de Preparación", Patente N. PCT/ES2009/070417, 2009b.
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P., Álvarez, A., Santarén, J. y Esteban-Cubillo, A., "Advanced Materials and New Applications of Sepiolite and Palygorskite" en *Developments in Palygorskite-Sepiolite Research. A new Outlook of These Nanomaterials* (Eds. E. Galán y A. Singer), Elsevier, Amsterdam, 2010a (en prensa).
- Ruiz-Hitzky, E., Aranda, P. y González-Alfaro, Y., "Procedimiento de Obtención de Materiales con Comportamiento Superparamagnético", Patente Española N. P201030333, 2010b.
- Saeed, B., Bukallah, M. A., Rauf, S. y Salman, A., "Photocatalytic Decoloration of Coomassie Brilliant Blue with Titanium Oxide", *Dyes Pigm.*, 72, 353-356, 2007.
- Sánchez, C., Julián, B., Belleville, Ph. y Popall, M., "Applications of Hybrid Organic-Inorganic Nanocomposites", *J. Mater. Chem.*, 15, 3559-3592, 2005.
- Sandí, G., Carrado, K. A., Winans, R. E., Johnson, C. S. y Csencsits, R., "Carbons for Lithium Battery Applications Prepared Using Sepiolite as an Inorganic Template", *J. Electrochem. Soc.*, 146, 3644-3648, 1999.
- Santarén, J., Sanz, J. y Ruiz-Hitzky, E., "Structural Fluorine in Sepiolite", *Clays Clay Miner.*, 38, 63-68, 1990.

- Sanz, J., "Distribution of Ions in Phyllosilicates by NMR Spectroscopy" en *Absorption Spectroscopy in Mineralogy* (Eds.: Mottana, A. y Burragato, F.), pp.103-144, Elsevier, Amsterdam, 1990.
- Sato, T., Tezuka, M., Endo, T. y Shimada, M., "Removal of Sulfuroxyanions by Magnesium Aluminum Oxides and Their Thermal Decomposition", *J. Chem. Technol. Biotechnol.*, 39, 275-285, 1987.
- Sawhney, B. L., "Aluminum Interlayers in Layer Silicates: Effect of OH/Al Ratio of Al Solution, Time of Reaction, and Type of Structure", *Clays Clay Miner.*, 16, 157-163, 1968.
- Sels, B. F., de Vos, D. E. y Jacobs, P. A., "Hydrotalcite-like Anionic Clays in Catalytic Organic Reactions", *Catal. Rev. Sci. Eng.*, 43, 443-488, 2001.
- Serna, J. C., "*Naturaleza y Propiedades de la Superficie de la Sepiolita*", Tesis Doctoral, Universidad Complutense de Madrid, 1973.
- Serna, C., Ahlrichs, J. L. y Serratos, J. M., "Folding in Sepiolite Crystals", *Clays Clay Miner.*, 23, 6, 452-457, 1975.
- Shabtai, J., Frydman, N. y Lazar, R., "Synthetic and Catalytic Properties of a 1,4-diazabicyclo [2,2,2] octane–Montmorillonite System—a Novel Type of Molecular Sieve", *Proc. 6th Int. Congress on Catal.* vol. B5, 660-666, 1976.
- Shabtai, J., "Zeolites and Cross-Linked Silicates as Media for Selective Catalysis", *Chim. Ind.*, 61, 734-741, 1979.
- Sherman, J. D., "Synthetic Zeolites and Other Microporous Oxide Molecular Sieves", *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 3471–3478, 1999.
- Smit, B. y Maesen, T. L. M., "Towards a Molecular Understanding of Shape Selectivity", *Nature*, 451, 671-678, 2008.
- Solin, S. A., "Clays and Clay Intercalation Compounds: Properties and Physical Phenomena", *Annu. Rev. Mater. Sci.* 27, 89-115, 1997.
- Szostak, R. y Ingram, C., "Studies in Surface Science and Catalysis" en *Catalysis by Microporous Materials* (Eds.: H. K. Beyer, H. G. Karge, I. Kiricsi, y J. B. Nagy), Vol. 94, pp. 13-38, Elsevier Science, Amsterdam, 1995.

- Teissier, R., Tichit, D., Figueras, F. y Kervennal, J., “*Selective Aldolisation of Acetone into Diacetone Alcohol Using Magnesium-Aluminium Double Hydroxide Heterogeneous Base-Catalysed System*”, Patente N. EP720977-A; EP720977-A1, 1996.
- Thomas, J. M. y Theocharis, C. R., “Catalysis with Clays and Their Pillared Variants” en *Perspectives in Catalysis, a Chemistry for the 21st Century (IUPAC)* (Eds.: J. M. Thomas y K. I. Zamaraev), pp. 465-488, Blackwell Scientific, Oxford, 1992.
- Thomas, J. M. y Thomas, W. J., *Principles and Practice of Heterogeneous Catalysis*, Wiley-VCH Verlag GmbH, Weinheim, Alemania, 1997.
- Tichit, D., Lhouty, H., Guida, A., Chiche, B., Betalini, Y., Garrone, E. y Figueras F., “Textural Properties and Catalytic Activity of Hydrotalcites”, *J. Catal.*, 151, 50-59, 1995.
- Tichit, D., Bennani, M. N., Figueras, F. y Ruiz, J. R., “Decomposition Processes and Characterization of the Surface Basicity of Cl^- and CO_3^{2-} Hydrotalcites”, *Langmuir*, 14, 2086-2091, 1998.
- Tomlinson, A. A. G., “Characterization of Pillared Layered Structures”, *J. Porous Mater.*, 5, 259-274, 1998.
- Treacy, M. M. J., Higgins, J. B. y von Ballmoos, R., *Collection of Simulated XRD Powder Patterns for Zeolites*, 3rd Revised Edition, Elsevier, Amsterdam, 1996.
- Valcheva-Traykova, M. L., Davidova, N. P. y Weiss, A. H., “Thermal Decomposition of Mg,Al-Hydrotalcite Material”, *J. Mater. Sci.* 28, 2157-2162, 1993.
- Van Meerbeek, A. y Ruiz-Hitzky, E., “Mechanism of the Grafting of Organosilanes on Mineral Surfaces II”, *Colloid & Polymer Sci.* 257, 178-181, 1979.
- Vaughan, D. E. W., “Recent Developments in Pillared Interlayered Clays” en *Perspectives in Molecular Sieve Science* (Eds.: W. H. Flank y T. E. Whyte, Jr.), ACS Symp. Series Vol. 368, pp. 308-323, ACS, Washington, DC, EEUU, 1988.
- Weisz, P. B. y Frillette, V. J., “Intracrystalline and Molecular-Shape-Selective Catalysis by Zeolite Salts”, *J. Phys. Chem.* 64, 382-383, 1960.
- Winter, F., Koot, V., Jos van Dillen, A., Geus, J. W. y de Jong, K. P., “Hydrotalcites Supported on Carbon Nanofibers as Solid Base Catalysts for the Synthesis of MIBK”, *J. Catal.* 236, 91-100, 2005.

- Yariv, S. y Cross, H. (Eds.), *Organoclay Complexes and Interactions*, Marcel Dekker, Nueva York, 2002.
- Yoneyama, H., Haga, S. y Yamanaka, S. J., "Photocatalytic Activities of Microcrystalline TiO₂ Incorporated in Sheet Silicates of Clay", *Phys. Chem.* 93, 4833-4837, 1989.
- Zhang, F., Sun, M., Xu, S., Zhao, L. y Zhang, B., "Fabrication of Oriented Layered Double Hydroxide Films by Spin Coating and Their Use in Corrosion Protection", *Chem. Eng. J.*, 141, 362-367, 2008.
- Zheng, S., Han, Y., Huang, S., Qian, D., Tang, K. y Yi, J., "Synthesis of NaY Zeolite on Sepiolite by *in-situ* Crystallization", *Acta Chim. Sinica*, 68, 329-333, 2010.
- Zheng, Y. y Zheng, Y., "Study on Sepiolite-Reinforced Polymeric Nanocomposites", *J. Appl. Polym. Sci.* 99, 2163-2166, 2006.
- Zou, L., Luo, Y., Hooper, M. y Hu, E., "Removal of VOCs by Photocatalysis Process Using Adsorption Enhanced TiO₂-SiO₂ Catalyst", *Chem. Eng. Process.* 45, 959-964, 2006.
- <http://www.iza-structure.org> (11/11/09)